

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56293

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 7/305

1/295

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願平5-204326

(22) 出願日 平成5年(1993)8月18日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大木 伸高

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 深川 伸隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 浅沼 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

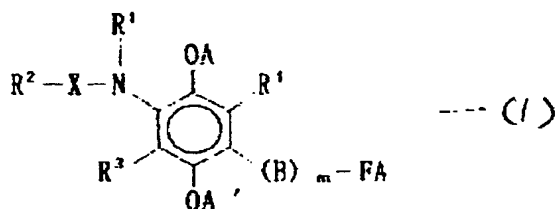
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 最小画像濃度を上昇させることなく、高い最大画像濃度を与え、現像促進されたカラー写真感光材料を提供する。

【構成】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。



Bはハイドロキノン母核酸化体より離脱後、FAを放出する基を表わし、mは0または1、2の整数であり、FAはかぶらせ剤もしくは現像促進剤残基を表わす。A、A'は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表わす。R²とR³は協同してヘテロ環を形成しても良い。

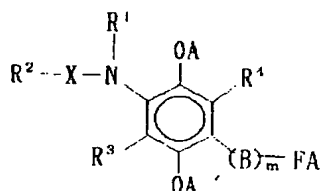
式中、R¹は水素原子又はアルキル基を表わし、R²はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基又はアルコキシ基を表わし、Xは-CO-、-SO₂-または-COCO-を表わす。R³、R⁴は水素原子又はハメットの置換基定数σ_pが0.3以下の置換基を表わす。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において下記一般式(I)で表わされる化合物を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。一般式(I)

【化1】



式中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表わし、 R^2 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基又はアルコキシ基を表わし、 X は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-COCO-$ を表わす。 R^3 、 R^4 は水素原子又はハメットの置換基定数 σ 、が 0.3 以下の置換基を表わす。 B はハイドロキノ母核酸化体より離脱後、 FA を放出する基を表わし、 m は 0 または 1、2 の整数であり、 FA はかぶらせ剤もしくは現像促進剤残基を表わす。 A 、 A' は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表わす。 R^2 と R^3 は協同してヘテロ環を形成しても良い。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は現像主薬の酸化体との酸化還元反応により現像促進剤を放出し、像識別性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、発色現像処理中にある種の化合物から現像促進剤あるいはかぶらせ剤を放出させることはすでに知られている。特開昭57-150845号、特願昭57-161515号、特開昭59-170840号及び特開平2-213838号には発色現像主薬酸化体との反応によりかぶらせ剤を放出するカプラーが開示されており、イメージワイズにかぶらせ剤を放出することによる硬調化効果や現像促進効果が謳われている。また黒白現像薬たとえばハイドロキノ、メトール、3-ピラゾリドン等を用いる黒白現像によって現像薬酸化体との酸化還元反応によりイメージワイズにかぶらせ剤を放出する化合物についても、特開昭60-107029号に開示されており、ネガ乳剤の高感・硬調化に有効であることが記載されている。しかし、その効果はまだ十分とは云えなかった。また、ネガ型ハロゲン化銀感光材料において、四級アンモニウム塩系化合物が現像促進的に作用することが知られており、現像主薬の酸化体と反応してこれらの化合物をイメージワイズに放出するものが、特開平2-244041号に開示されているが、未だ効果は不十分であった。

【0003】 一方、光かぶり法又は化学的かぶり法を用

10

いての直接ポジ画像形成においては、通常のネガ型の場合に比べて現像速度が遅く処理時間が長くなるため、従来は現像液のpH及び/又は液温を高くして処理時間を短くする方法がとられてきていた。しかし、一般にpHが高いと得られる直接ポジ画像の最小画像濃度が増大するという問題を有する。また高pH条件下では空気酸化による現像主薬の劣化が起りやすく、その結果現像活性がはなはだしく低下する問題がある。直接ポジ画像形成の現像速度を上げる手段としては他に、ハイドロキノ誘導体を用いるもの(米国特許3,227,552号)、カルボン酸基やスルホン酸基をもったメルカプト化合物を用いたもの(特開昭60-170843号)等が知られているが、これらの化合物を使用した効果は小さく、有効に直接ポジ画像の最大濃度を上げる技術はいまだ見出されていない。

【0004】

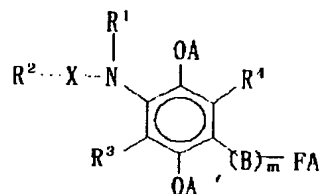
【発明が解決しようとする課題】 以上のことから、これらの従来技術を単独あるいは種々組み合わせて用いても満足すべき最大画像濃度に加えて更に解像性に優れた直接ポジカラー感光材料を簡単に得ることは困難であった。したがって、本発明の第1の目的は、現像促進されたハロゲン化銀写真感光材料の提供にある。本発明の第2の目的は、最低画像濃度を上昇させることなく、高い最高画像濃度を与えることのできるハロゲン化銀写真感光材料の提供にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の前記目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、該感光材料が下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、によって達成された。一般式(I)

【0006】

【化2】



40

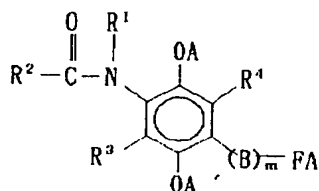
【0007】 式中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を表わし、 R^2 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基又はアルコキシ基を表わし、 X は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-COCO-$ を表わす。 R^3 、 R^4 は水素原子又はハメットの置換基定数 σ 、が 0.3 以下の置換基を表わす。 B はハイドロキノ母核酸化体より離脱後、 FA を放出する基を表わし、 m は 0 または 1、2 の整数であり、 FA はかぶらせ剤もしくは現像促進剤残基を表わす。 A 、 A' は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表わす。 R^2 と R^3 は協同してヘテロ環を形成

しても良い。

【0008】本発明を更に詳細に説明する。式(I)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基(炭素数1~20。例えばメチル、エチル、オクチル、オクタデシル等)を表わし、 R^2 はアルキル基(炭素数1~40。例えばメチル、オクチル、ヘキサデシル、エイコシル等)、アリール基(炭素数6~40。例えばフェニル、ナフチル等)、ヘテロ環基(炭素数2~40。例えば2-ピリジル、2-フリル、4-キノリル等)、アミノ基(炭素数0~40。例えばジエチルアミノ、アニリノ、ドデシルアミノ、オクタデシルアミノ等)、又はアルコキシ基(炭素数1~40。例えばメトキシ、オクチロキシ、ヘキサデシロキシ等)を表わし、 X は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-COCO-$ を表わす。 R^3 、 R^4 は水素原子又はハメットの置換基定数 σ 、が0.3以下の置換基を表わす(これらの置換基としては例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基等が挙げられる)。 $R^1 \sim R^4$ で表わされる置換基は更に別の置換基、例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基等によって置換されていても良い。 B はハイドロキノン母核酸化体より離脱後、 FA を放出する基を表わし、 m は0または1、2の整数であり、 FA はかぶらせ剤もしくは現像促進剤残基を表わす。 A 、 A' は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表わす。 R^2 と R^3 は協同してヘテロ環を形成しても良い。式(I)の化合物のなかで、特に優れた効果を示す化合物は次の式(II)で表わされるものである。一般式(II)

【0009】

【化3】



【0010】式(II)中、置換基の定義は式(I)と同様である。式(I)、式(II)中、 R^1 は好ましくは水素原子を表わし、 R^2 は好ましくはアルキル基、アリール基又はアミノ基を表わす。 R^3 、 R^4 は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルチオ基を表わし、水素原子が最も好ましい。式(I)、式(II)中、 FA で表される基は現像時ハロゲン化銀粒子に作用して現像開始可能なカブリ核を生ぜしめるいわゆるカブラセ剤もしくは現像促進剤を表わす。

FA としては現像時ハロゲン化銀粒子に対して還元的に作用してカブリ核を生ぜしめるかハロゲン化銀粒子に作用して現像開始可能なカブリ核である硫化銀核を生ぜしめる基等を挙げることができる。

【0011】 FA として好ましい基はハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有する基を含む基であり、以下のように表わすことができる。

$AD-(L)_m-X_1$

AD はハロゲン化銀に対して吸着性を有する基を表わし、 L は2価の基を表わし、 m は0または1を表わす。 X_1 は還元性の基またはハロゲン化銀に作用して硫化銀を生成することが可能な基を表わす。ただし X_1 が後者の場合、 AD の機能をあわせもつ場合もあるので、この場合には必ずしも $AD-(L)_m-X_1$ は必要ではない。

【0012】 AD で表わされるハロゲン化銀に対して吸着可能な基としては、解離可能な水素原子を持つ含窒素ヘテロ環(ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンツイミダゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、ウラシル、テトラアザインデン、イミダゾテトラゾール、ピラゾロトリアゾール、ペンタアザインデン等)、環内に少なくとも1個の窒素原子と他のヘテロ原子(酸素、イオウ、セレン等)をもつヘテロ環(オキサゾール、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセリナゾール等)、メルカプト基をもつヘテロ環(2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトチアジアゾール、2-メルカプトオキサジアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール等)、4級塩(3級アミン、ピリジン、キノリン、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール等の4級塩)、チオフエノール類、アルキルチオール類(シスチン等)、 $>N-C(=S)-$ の部分構造を持つ化合物(例えば、チオウレア、ジチオカルバメート、チオアミド、ローダニン、チアゾリジンチオン、チオヒダントイン、チオバルビツール酸等)等からなるものを挙げることが出来る。

【0013】 FA 中の L で表わされる2価の連結基としてはアルキレン、アルケニレン、フェニレン、ナフチレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N=N-$ 、カルボニル、アミド、チオアミド、スルホンアミド、ウレイド、チオウレイド、ヘテロ環等の中から選ばれたものより構成される。 L を構成する2価の連結基の一つに現像液中の成分(例えば水酸化物イオン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸イオン等)の作用により開裂可能な基を適宜選択すれば、カブラセ作用を調節したり、失活させたりすることも可能である。

【0014】 X_1 で表わされる基としては還元性の化合物(ヒドラジン、ヒドラジド、ヒドラゾン、ハイドロキノン、カテコール、 p -アミノフェノール、 p -フェニ

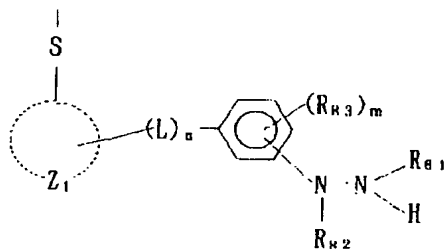
5

レンジアミン、1-フェニル-3-ピラゾリジノン、エナミン、アルデヒド、ポリアミン、アセチレン、アミノボラン、テトラゾリウム塩、エチレンビスピリジニウム塩の如き4級塩カルバジン酸等)または現像時に硫化銀を形成し得る化合物(たとえば、チオ尿素、チオアミド、ジチオカルバメート、ローダニン、チオヒダントイン、チアゾリジンチオンの如く $-C(=S)-N<$ の部分構造を有する化合物等)などを挙げることが出来る。

X_1 で表わされる基のうち、現像時に硫化銀を形成しうる基のあるものは、それ自体がハロゲン化銀粒子に対する吸着性を持っており、吸着性の基ADを兼ねることが出来る。 X_1 は好ましくは還元性の化合物の部分構造であり、さらに好ましくはヒドラジドの部分構造である。さらにFAのうち特に好ましいものは次の一般式(III)

【0015】

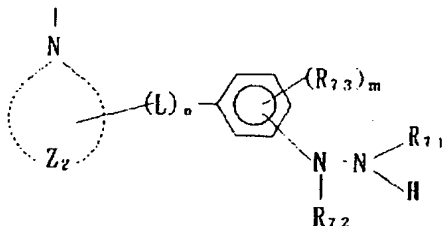
【化4】



【0016】一般式(IV)

【0017】

【化5】



【0018】式中、 R_{81} はアシル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはスルファモイル基を表わし、 R_{82} は水素原子、アシル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 R_{83} はハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボンアミド基またはスルホンアミド基を表わす。 m は0~4の整数を表わし、 m が2以上の場合、 R_{83} は同じであっても異なってもよく、また2つ以上が結合して縮合環を形成してもよい。 L は前に述べたのと同じ意味、すなわち2価の連結基を表わし、 n は0または1を表わす。 Z_1 は単環もしくは縮合環のヘテロ環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、 Z_2 はNとともに形成する単環もしくは縮合環のヘテロ環を形成するに必要な非

6

金属原子群を表わす。

【0019】置換基の例を以下にさらに詳しく述べる。 R_{81} としては、アシル基(例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、トリフルオロアセチル、ビルボイル)、カルバモイル基(ジメチルカルバモイル等)、アルキルスルホニル基(メタンスルホニル等)、アリールスルホニル基(ベンゼンスルホニル等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)またはスルファモイル基(メチルスルファモイル等)を、 R_{82} としては、水素原子、アシル基(トリフルオロアセチル等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル等)またはアリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)を、 R_{83} としてはハロゲン原子(フッ素、塩素等)、アルコキシ基(メトキシ、メトキシエトキシ等)、アルキル基(メチル、ヒドロキシメチル等)、アルケニル基(アリル等)、アリール基(フェニル等)、アリールオキシ基(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、カルボンアミド基(アセトアミド等)またはスルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)を挙げることができる。また、特開昭64-44940号に記載の4級塩系造核剤もFAとして好ましい。

【0020】式(I)、式(II)中、Bで表わされる基は、ハイドロキノン母核が現像時に現像主薬酸化体により酸化されてキノン体になったときに求核剤(水酸イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミンなど)によって、 $-(B)-$ FAとして放出され、更にその後FAを放出し得る二価の基を表わし、タイミング調節機能を有していても良い。 m が0の場合は、FAが直接ハイドロキノン母核に連結する事を意味し、 m が2の場合は2つのBの組み合わせを表わす。Bがタイミング調節機能を有する二価の連結基である場合には、Bで表わされる基は具体的には特開平4-151144号第5頁以下に説明のあるTime基と同様の基を表わす。

【0021】式(I)、(II)中A、A'で表わされるアルカリで除去され得る基の例としては、好ましくはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基などの加水分解されうる基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカーサー基、米国特許第4,310,612号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれにより開裂反応を起こさせるプレカーサー基、米国特許第4,335,200号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカーサー基または米国特許第4,36

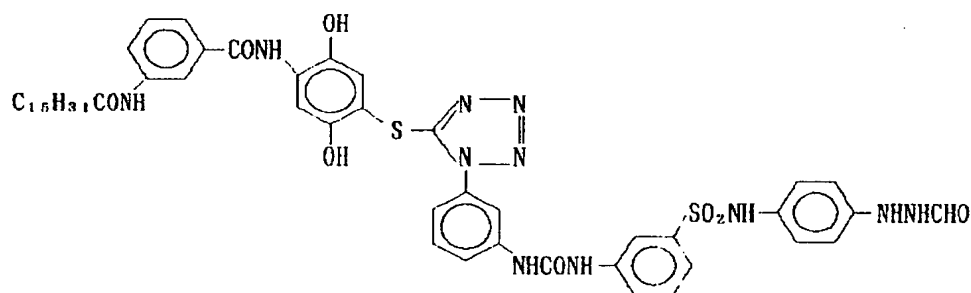
3, 865号、同4, 410, 618号に記載のイミド
メチル基を利用したプレカーサー基が挙げられる。A、
A' は好ましくは水素原子である。一般式 (I)、(I
I) で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発*

*明がこれらに限定されるものではない。

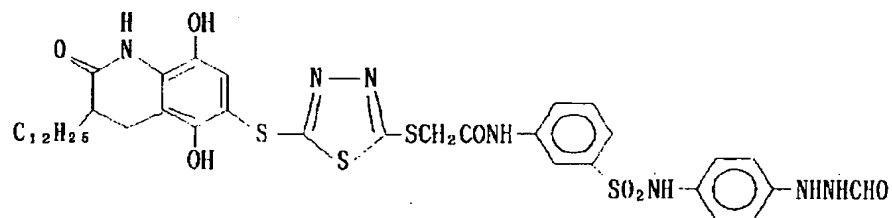
【0022】

【化6】

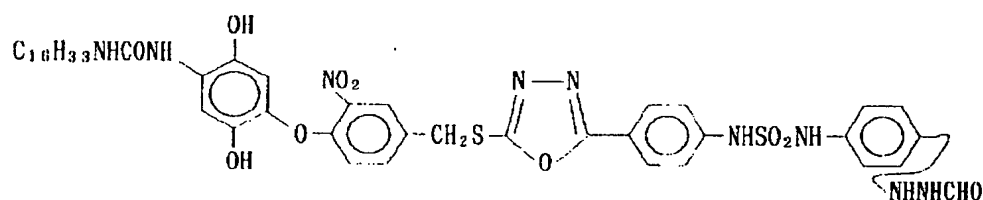
(I-1)



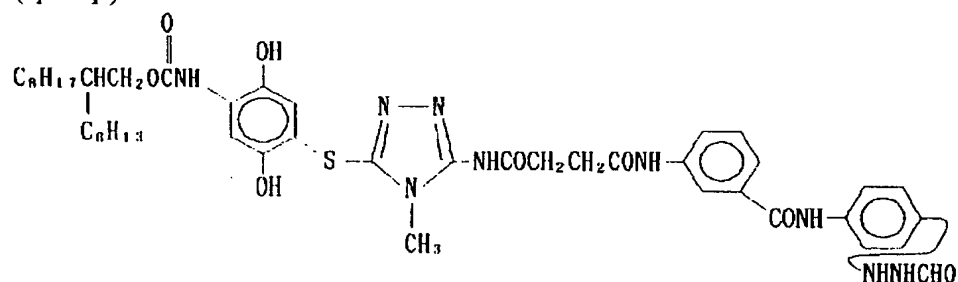
(I-2)



(I-3)



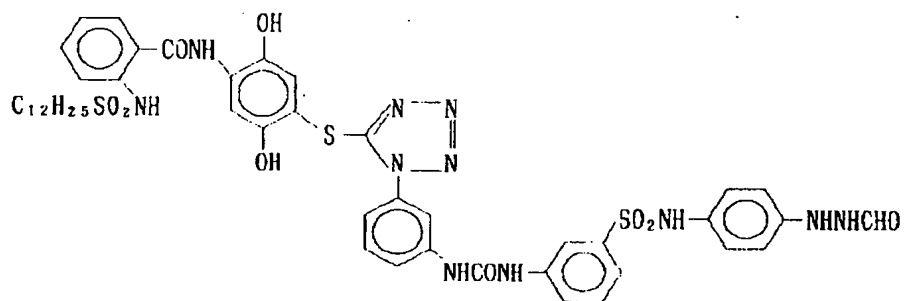
(I-4)



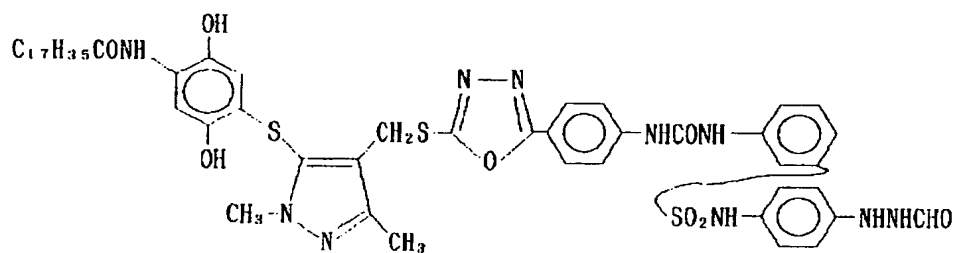
【0023】

【化7】

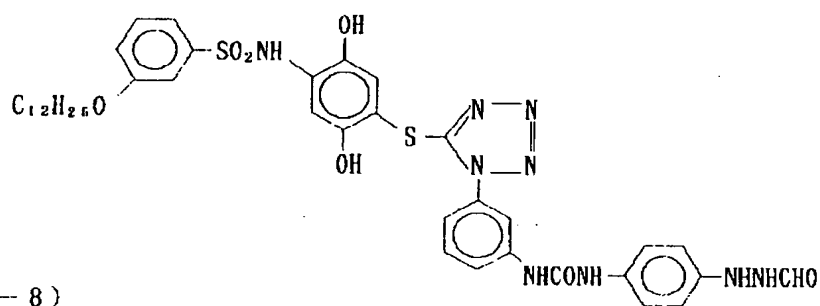
(I-5)



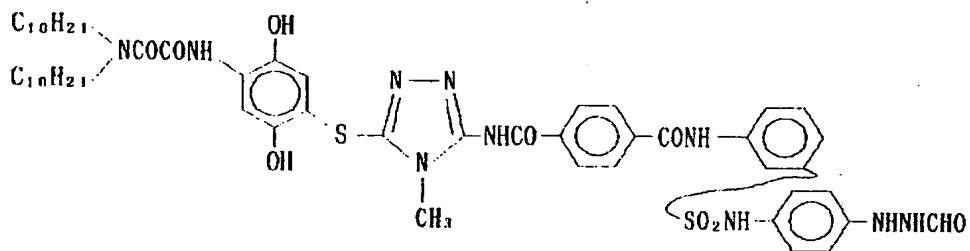
(I-6)



(I-7)



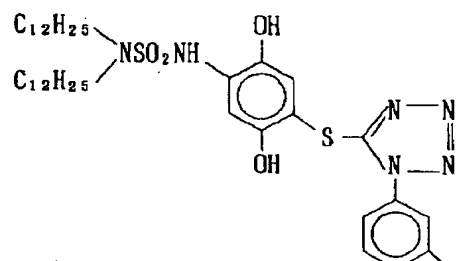
(I-8)



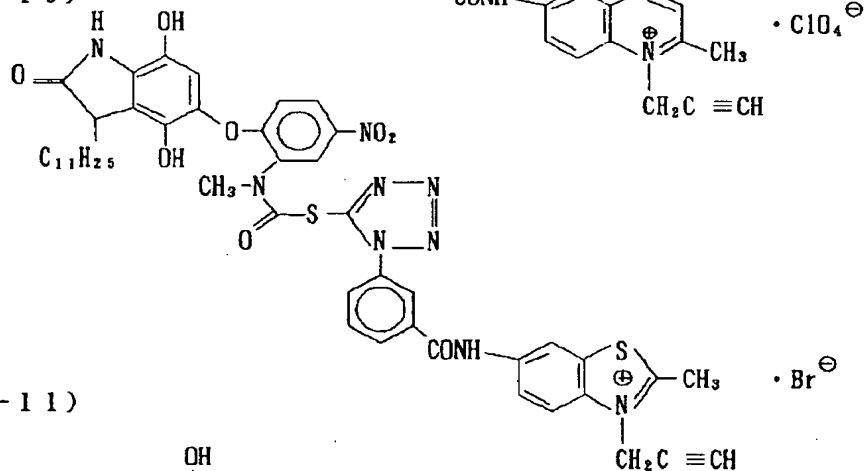
[0024]

[化8]

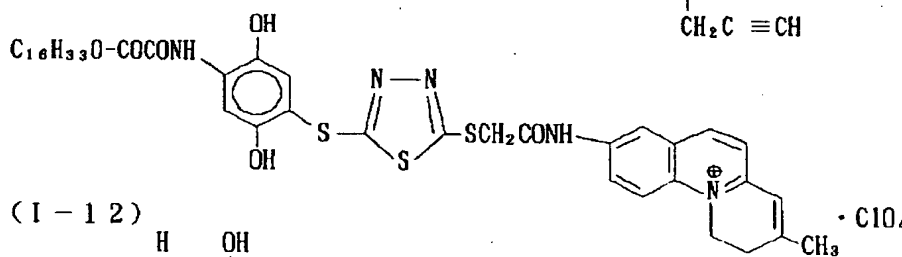
(1-9)



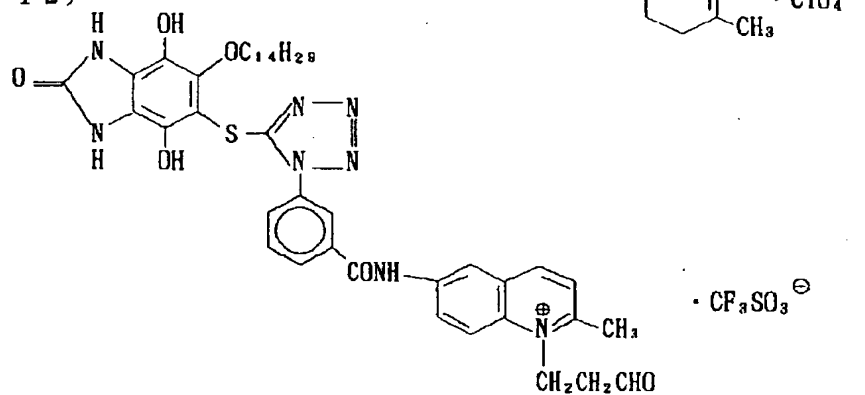
(1-10)



(1-11)



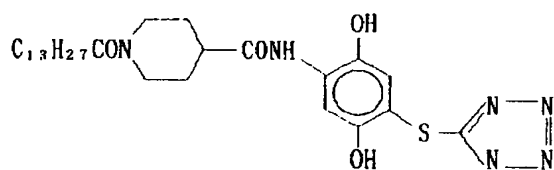
(1-12)



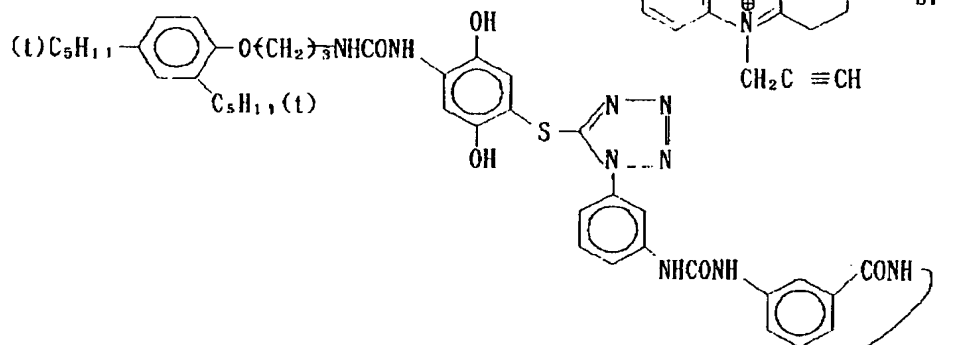
[0025]

[化9]

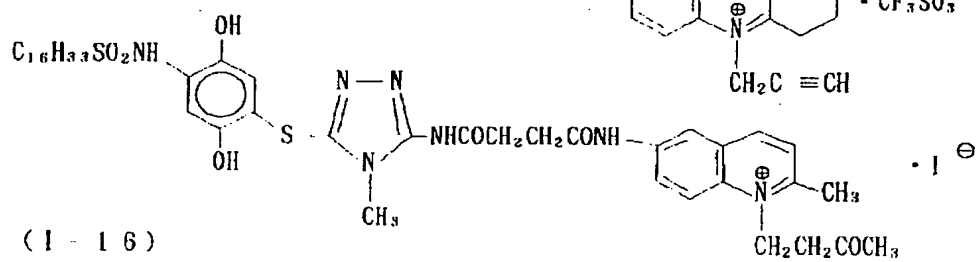
13
(I-13)



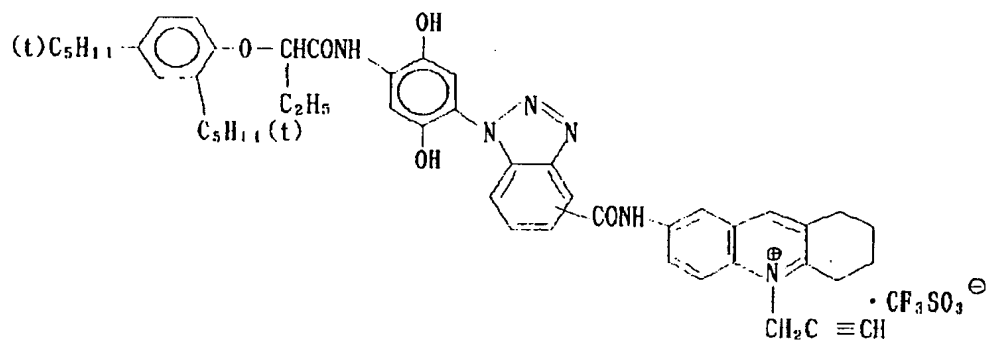
(I-14)



(I-15)

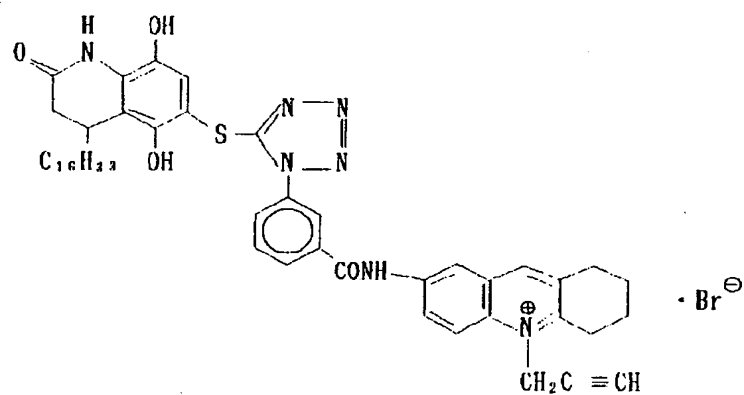
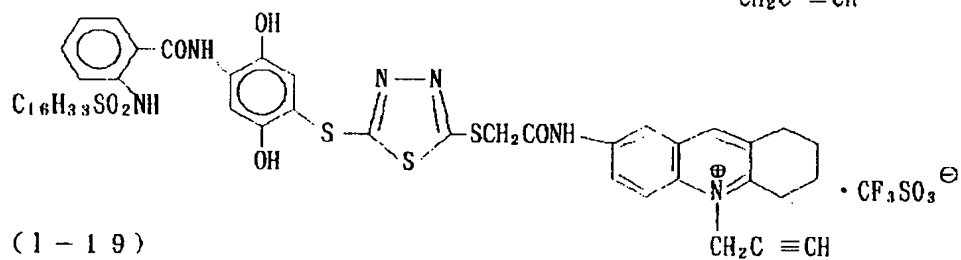
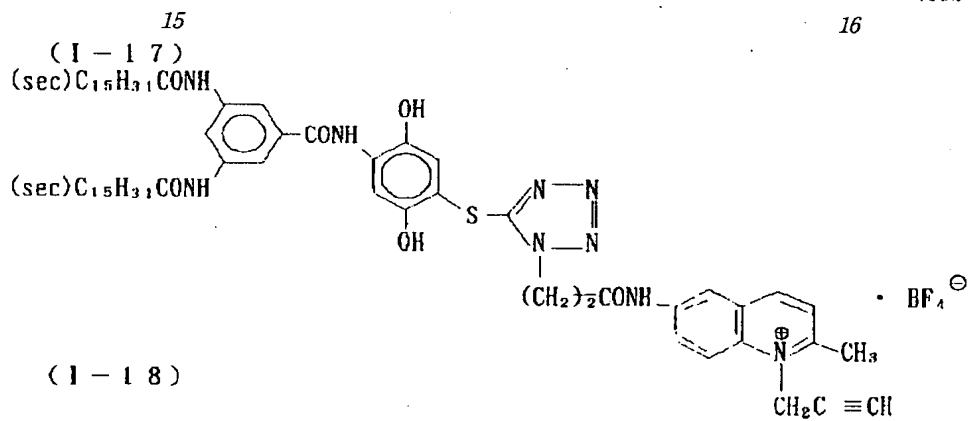


(I-16)

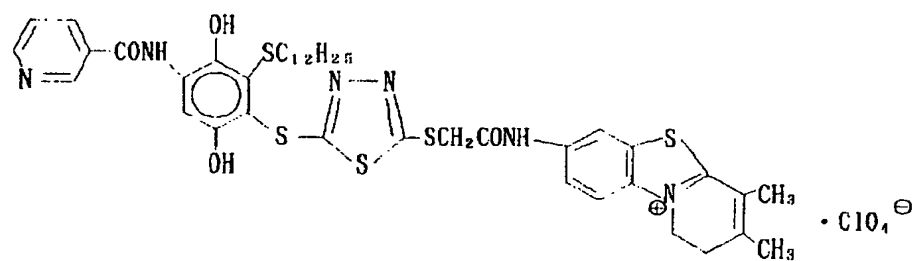


[0026]

[化10]



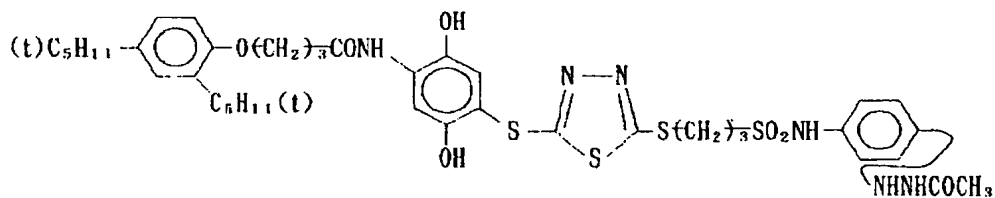
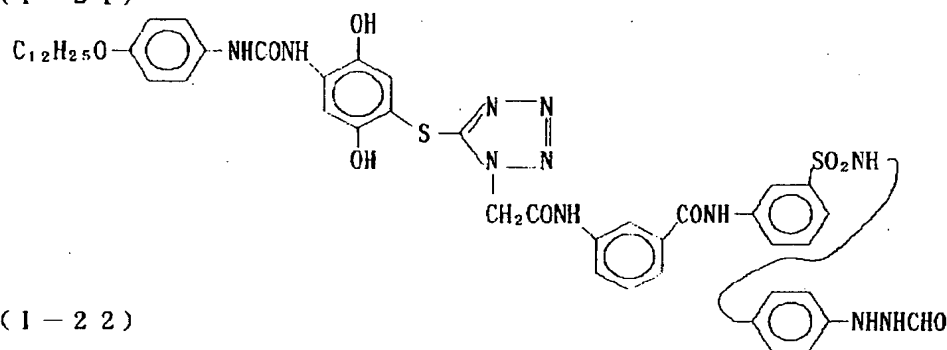
(I-20)



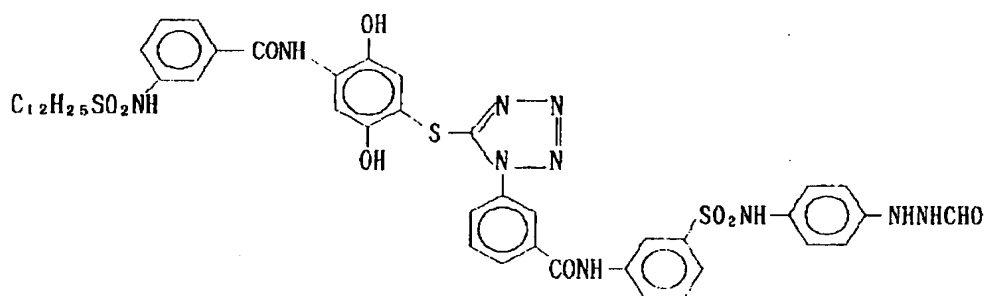
[0027]

[化11]

(I-21)



(I-23)

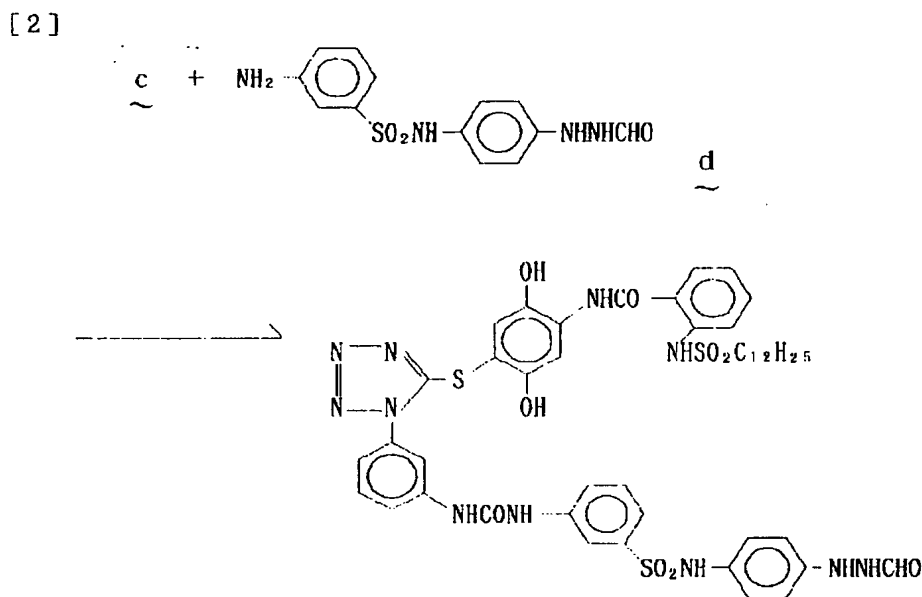
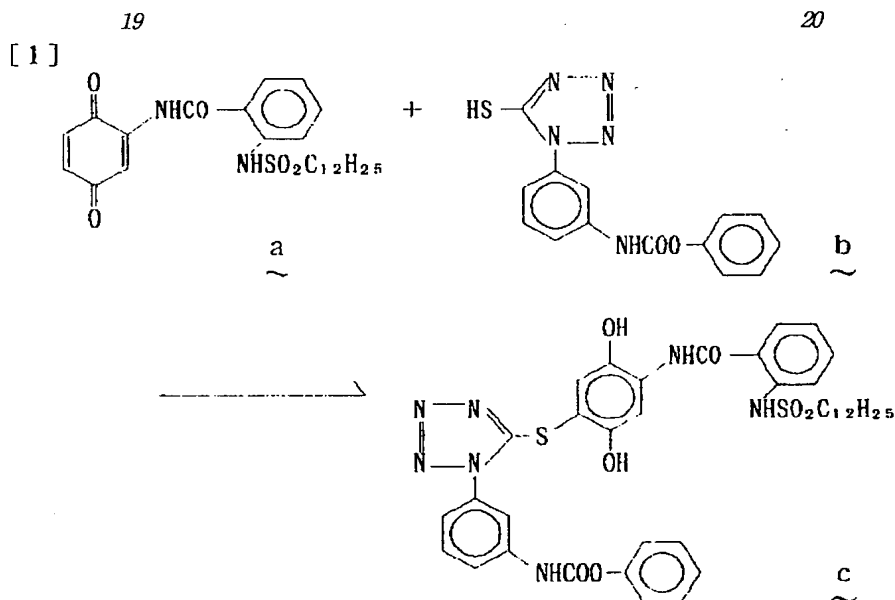


(I-24)

【0028】本発明による一般式 (I) の化合物は以下 40 すルートで合成した。
 の合成例またはそれに準ずる方法によって合成する事が
 出来る。本発明による例示化合物 (I-5) は以下に示

【0029】

【化12】



【0030】以下に上記ルートについて具体的に説明する。

合成例1 (cの合成)

a 2.38g (5mmol)、b 1.55g (5mmol) 及びパトレンスルホン酸一水和物0.1gをクロロホルム20ml中に添加し、室温にて1時間攪拌した。反応系を酢酸エチルで抽出、水洗してから硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮することでcの粗結晶3.6gを得た。構造はNMR、マスペクトルにより確認した。

【0031】合成例2 (例示化合物(I-5)の合成)

c 1.75g (2.2mmol)、d 0.68g (2.2mmol) 及びイミダゾール0.13gをトルエン20mlとジメチ

例示化合物(I-5)

ルアセトアミド2mlの混合溶媒に入れ、攪拌しながら加熱して還流下2時間反応させた。放冷後、反応系を酢酸エチルで抽出、水洗し、濃縮してからカラムクロマトグラフィーにより精製して例示化合物(I-5)を1.3g得た。構造は、NMR、マスペクトルにより確認した。

【0032】前記式(I)で表される化合物は感光材料を構成する層のいずれの層に含まれてもよいが、ハロゲン化銀乳剤層に含まれていることが好ましい。また、この化合物の添加量は感光材料1m²あたり、一般に1×10⁻¹¹モル/m²～1×10⁻⁴モル/m²、好ましくは1×10⁻¹⁰モル/m²～1×10⁻⁵モル/m²の範囲で使用さ

れる。

【0033】前記一般式で表される化合物をハロゲン化銀乳剤層に導入する場合には、公知の方法（たとえば、米国特許2322027号明細書記入の方法）が利用される。使用できる溶媒としては、以下のものを挙げることができる。フタル酸アルキルエステル（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、リン酸エステル（例えば、オクチルジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート）、クエン酸エステル（例えば、アセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば、安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えば、ジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えば、ジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）など、または沸点約30℃～150℃の有機溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き、低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートなど。

【0034】上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。なお、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号の各公報に記載されている重合物による分散法も使用することができる。また、前記一般式で表される化合物がカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合にはアルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

【0035】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0036】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン

化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0037】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0038】本発明の感光材料に用いることができるハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は塩化銀、臭化銀、塩化銀、臭化銀、塩化銀、臭化銀である。それ以外の銀塩、例えばロダニル銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部分として含まれていてもよい。粒子の表面近傍のハロゲン組成を制御することは重要である。表面近傍の沃化銀含量を高くする、あるいは塩化銀含量を高

くすることは、色素の吸着性や現像速度を変えるので目的に応じて選ぶことができる。表面近傍のハロゲン組成を変える場合に、粒子全体を包み込む構造でも、粒子の一部分にのみ付着させる構造のどちらも選ぶことができる。例えば(100)面と(111)面からなる14面体粒子の一方の面のみハロゲン組成を変える、あるいは平板粒子の主平面と側面の一方のハロゲン組成を変える場合である。

【0039】本発明の感光材料に用いることができる乳剤のハロゲン化銀粒子は、双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎、銀塩写真編(コロナ社)、P. 163に解説されているような例、たとえば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。また形状の異なる粒子を混合させる例は米国特許第4, 865, 964号に開示されているが、必要によりこの方法を選ぶことができる。正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737号、特開昭60-222842号に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらに、Journal of Imaging Science 30巻 247ページ1986年に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(331)を代表とする(hh1)面粒子、(210)面を代表する(hk0)面粒子と(321)面を代表とする(hk1)面粒子も調製法に工夫を要するが目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面が一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子、あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

【0040】投影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値をアスペクト比と呼び、平板粒子の形状を規定している。アスペクト比が1より大きい平板粒子は本発明に使用できる。平板粒子は、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleve, Photography Theory and Practice (1930))、131頁;ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁(1970年);米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により調製することができる。平板粒子を用いた場合、被覆力が上がる、増感色素による色増感効率が上がることなどの利点があり、先に引用した米国特許第4, 434, 226号に詳しく述べられている。粒子の全投影面積の80%以上の平均アスペクト比として、1以上100未満が望まし

い。より好ましくは2以上20未満であり、特に好ましくは3以上10未満である。平板粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4, 797, 354号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。平板粒子の円相当径は0.15~5.0 μ であることが好ましい。平板粒子の厚みとしては0.05~1.0 μ であることが好ましい。

【0041】平板粒子の占める割合としては好ましくは、アスペクト比3以上の平板粒子が全投影面積のうち50%以上より好ましくは80%、特に好ましくは90%以上である。

【0042】また単分散の平板粒子を用いるとさらに好ましい結果が得られることがある。単分散の平板粒子の構造および製造法は、例えば特開昭63-151618号などの記載に従うが、その形状を簡単に述べると、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の70%以上が、最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が、2以下である六角形であり、かつ、平行な2面を外表面として有する平板ハロゲン化銀によって占められており、さらに、該六角形平板ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布の変動係数(その投影面積の円換算直径で表わされる粒子サイズのバラツキ(標準偏差)を、平均粒子サイズで割った値)が20%以下の単分散性をもつものである。

【0043】平板粒子の場合には透過型の電子顕微鏡により転位線の観察が可能である。転位線を全く含まない粒子、数本の転位を含む粒子あるいは多数の転位を含む粒子を目的に応じて選ぶことは好ましい。また粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位あるいは曲った転位を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部分にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などのなかから選ぶことができる。転位線の導入は平板粒子の場合だけでなく正常晶粒子あるいはジャガイモ粒子に代表される不定型粒子の場合にも好ましい。この場合にも粒子の頂点、稜などの特定の部分に限定することは好ましい形態である。

【0044】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は欧州特許第96, 727B1号、同64, 412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたらず処理、あるいは西独特許第2, 306, 447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

【0045】本発明に用いる乳剤の粒子サイズは電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンター法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として0.05ミクロン以下の超微粒子から、10ミクロンを越える粗大粒子のなかから選

んで用いることができる。好ましくは0.1ミクロン以上3ミクロン以下の粒子を感光性ハロゲン化銀粒子として用いることである。

【0046】本発明に用いる正常品の乳剤は粒子サイズ分布の広い、いわゆる多分散乳剤でも、サイズ分布の狭い単分散乳剤でも目的に応じて選んで用いることができる。サイズ分布を表わす尺度として粒子の投影面積円相当直径あるいは体積の球相当直径の変動係数を用いる場合がある。単分散乳剤を用いる場合、変動係数が25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下のサイズ分布の乳剤を用いるのがよい。

【0047】単分散乳剤を粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの $\pm 30\%$ 以内に全粒子の80%以上が入るような粒子サイズ分布と規定する場合もある。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組み合わせを混合あるいは重層して使用することもできる。

【0048】本発明の乳剤およびこれと併用する写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P.Giafklides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*(Focal Press, 1966))、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L.Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0049】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アル

ギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull.Soc.Sci.Photo.Japan, No. 16, p30(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0050】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0051】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えばCdBr₂、CdCl₂、Cd(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Pb(CH₃COO)₂、K₃[Fe(CN)₆]、(NH₄)₄[Fe(CN)₆]、K₃IrCl₆、(NH₄)₃RhCl₆、K₄Ru(CN)₆などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0052】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セ

レン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。本発明に用いることのできる造核剤としては、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 22534 (1983年1月) 50~54頁、同誌No. 15162 (1976年11月) 76~77頁、同誌No. 23510 (1983年11月) 346~352頁に記載されている四級複素環化合物、あるいはヒドラジン系化合物等が挙げられる。これらの造核剤は2種類以上を併用してもよい。本発明で使用される造核剤は、特開平2-90154号公報、あるいは特開平3-155543号公報に記載されている。式(N-I)で示される四級複素環化合物、あるいは特開平2-90154号公報、あるいは特開平3-95546号公報に記載されている、式(N-II)で示されるヒドラジン系化合物が好ましい。

【0053】上記式(N-I)および(N-II)で示される代表的な造核剤は、以下の通りである。

(N-I-1) 7-(3-シクロヘキシルメトキシチオカルボニルアミノベンズアミド)-10-プロパルギル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロアクリジニウム トリフルオロメタンスルホナート

(N-I-2) 6-(3-エトキシチオカルボニルアミノベンズアミド)-1-プロパルギル-2, 3-トリメチレンキノリニウム トリフルオロメタンスルホナート

(N-I-3) 6-エトキシチオカルボニルアミノ-2-メチル-1-プロパルギルキノリニウム トリフルオロメタンスルホナート

(N-I-4) 7-[3-(5-メルカプトテトラゾール-1-イル)ベンズアミド]-10-プロパルギル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロアクリジニウムベルクロート

(N-II-1) 1-ホルミル-2-{4-[3-(3-(5-メルカプトテトラゾール-1-イル)フェニル)ウレイド]ベンズスルホンアミド}フェニル}ヒドラジン

(N-II-2) 1-ホルミル-2-{4-[3-(5-メルカプトテトラゾール-1-イル)ベンゼンスルホンアミド]フェニル}ヒドラジン

【0054】本発明においては、上記の四級複素環系化合物とヒドラジン系化合物とを併用することが好まし

い。本発明において、造核剤の添加量は、實際上用いられるハロゲン化銀乳剤の特性、造核剤の化学構造および現像条件によって異なるので、広い範囲にわたって変化し得るが、ハロゲン化銀乳剤中の銀1モル当たり約 1×10^{-8} モル~約 1×10^{-2} モルの範囲が実際上有用で、好ましいのは銀1モル当たり約 1×10^{-5} モル~約 1×10^{-3} モルの範囲である。なお、上記造核剤は処理液に添加してもよい。特に、直接ポジカラー写真感光材料のかぶらせ処理を行う場合に有効である。この場合には、特開昭58-178350号公報に記載されているような低pHの前浴に含有させることが好ましい。造核剤を処理液に添加する場合は、その使用量は、処理液1リットル当たり、 10^{-8} ~ 10^{-1} モルが好ましく、 10^{-7} ~ 10^{-3} モルが更に好ましい。

【0055】本発明において、直接ポジカラー写真感光材料のかぶらせ処理は、上記造核剤を用いた「化学のかぶらせ法」と併用して、あるいは別途「光かぶらせ法」を利用して実施してもよい。「光かぶらせ法」における全面露光即ち、かぶらせ露光は、像様露光後、発色現像処理前または発色現像処理中に行なわれる。即ち、像様露光した感光材料を発色現像液中、あるいは発色現像液の前浴中に浸漬し、あるいはこれらの液より取り出して乾燥しないうちに露光を行なうが、発色現像液中で露光するのが最も好ましい。かぶらせ露光の光源としては、例えば、特開昭56-137350号や同58-70223号各公報に記載されているような演色性の高い(なるべく白色に近い)光源がよい。光の照度は0.01~2000ルクス、好ましくは0.05~30ルクス、より好ましくは0.05~5ルクスが適当である。より高感度の乳剤を使用している感光材料ほど、低照度の感光の方が好ましい。照度の調整は、光源の光度を変化させてもよいし、各種フィルター類による感光や感光材料と光源の距離、感光材料と光源の角度を変化させてもよい。又上記かぶらせ光の照度を低照度から高照度へ連続的に、又は段階的に増加させることもできる。発色現像液またはその前浴の液に感光材料を浸漬し、液が感光材料の乳剤層に十分に浸透してから光照射するのがよい。液が浸透してから光かぶらせ露光をするまでの時間は、一般に2秒~2分、好ましくは5秒~1分、より好ましくは10秒~30秒である。かぶらせのための露光時間は、一般的に0.01秒~2分、好ましくは0.1秒~1分、さらに好ましくは1秒~40秒である。

【0056】本発明のカラー写真感光材料、特に、直接ポジカラー写真感光材料の態様においては、造核促進剤を使用することが好ましい。造核促進剤とは、造核剤としての機能は実質的にないが、造核作用を促進して直接ポジ画像の最大濃度を高めるおよび/または一定の直接ポジ画像の最大濃度を得るに必要な現像時間を速める働きをする物質をいう。本発明においては、特開平2-8

9048号公報に記載されている造核促進剤が好ましく使用できる。造核促進剤は、ハロゲン化銀乳剤層あるいは隣接する非感光性層（中間層や保護層等）の何れに含有させてもよいが、本発明に係る特定の保護コロイドを用いて粒子形成されたハロゲン化銀粒子を含む乳剤層に含有させることが好ましい。造核促進剤の添加量はハロゲン化銀1モル当り 10^{-6} ～ 10^{-2} モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-2} モルである。なお、造核*

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かぶり防止 剤、安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁
6. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
7. ステイン 防止剤	25頁右欄	650頁左欄 ～右欄	872頁
8. 色素画像 安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
10. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
11. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
13. スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
14. マット剤			878～879頁

【0058】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4,740,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、国際公開W088/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo.1764

40

*促進剤は、処理液（即ち現像液或いはその前浴）に含有させても良く、その場合は、処理液の1リットル当り 10^{-8} ～ 10^{-3} モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-4} モルである。

【0057】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

3, VII-C～G、および同No.307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0059】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220（1984年6月）、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230（1984年6月）、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第

4, 556, 630号、国際公開W088/04795号等に記載のものが特に好ましい。シアンカブラーとしては、フェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第 4, 052, 212号、同第 4, 146, 396号、同第 4, 228, 233号、同第 4, 296, 200号、同第 2, 369, 929号、同第 2, 801, 171号、同第 2, 772, 162号、同第2, 895, 826 号、同第 3, 772, 002号、同第 3, 758, 308号、同第 4, 334, 011号、同第 4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729 号、欧州特許第 121, 365A号、同第 249, 453A号、米国特許第 3, 446, 622号、同第 4, 333, 999号、同第 4, 775, 616号、同第 4, 451, 559号、同第 4, 427, 767号、同第 4, 690, 889号、同第 4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭 61-42658 号等に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556に記載のピラゾロアゾール系カブラーや、米国特許第4, 818, 672 号に記載のイミダゾール系カブラーも使用することができる。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第 3, 451, 820号、同第 4, 080, 211号、同第 4, 367, 282号、同第 4, 409, 320号、同第 4, 576, 910 号、英国特許 2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号等に記載されている。

【0060】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第 4, 366, 237号、英国特許第 2, 125, 570号、欧州特許第 96, 570 号、西独特許（公開）第 3, 234, 533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カブラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII - G項、同No. 307105のVII - G項、米国特許第4, 163, 670 号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929 号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第 4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラーや、米国特許第 4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカブラーを用いることも好ましい。カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD I Rカブラーは、前述のRD 17643、VII - F項及び同No. 307105、VII - F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234 号、同60-184248 号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4, 248, 962号、同4, 782, 012 号に記載されたものが好ましい。R. D. No. 11449、同 24241、特開昭61-201247 号等に記載の漂白促進剤放出カブラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。

【0061】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カブラー、米国特許第 4, 283, 472号、同第 4, 338, 393号、同第 4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー

一、特開昭60-185950 号、特開昭62-24252号等に記載のD I Rレドックス化合物放出カブラー、D I Rカブラー放出カブラー、D I Rカブラー放出レドックス化合物もしくはD I Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、米国特許第 4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 774, 181 号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0062】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2, 322, 027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4, 199, 363号、西独特許出願(OLS) 第 2, 541, 274号および同第2, 541, 230 号などに記載されている。

【0063】本発明のカラー感光材料中には、フェネチ

ルアルコールや特開昭 63-257747号、同 62-272248号、および特開平 1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、*n*-ブチル *p*-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D. No. 17643の28頁、同No. 18716の 647頁右欄から 648頁左欄、および同No. 307105 の 879頁に記載されている。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0064】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述の R D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の 651左欄~右欄、および同No. 307105 の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレ

ンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-(5-ヒドロキシペンチル)-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エトキシ-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの塩酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩もしくは硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシシラミン、ジエチルヒドロキシシラミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミ

ノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げるができる。ハロゲン化銀写真乳剤層やその他の親水性コロイド層の塗布には、例えばディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法などの公知の種々の方法を使用することができる。また、必要に応じて、米国特許第2681294号、同第2761791号、同第3526528号、同第3508947号等の各明細書に記載の方法により、多層を同時に塗布してもよい。

【0065】本発明の感光材料の露光には、種々の露光手段を用いることができる。感光材料の感度波長に相当する放射線を放出する任意の光源を照明光源または書き込み光源として使用することができる。自然光(太陽光)、白熱電灯、ハロゲン原子封入ランプ、水銀灯、蛍光灯及びストロボもしくは金属燃焼フラッシュバルブなどの閃光光源もしくは半導体レーザー、発光ダイオード、プラズマ光源も記録用光源に使用することができる。また電子線などによって励起された蛍光体から放出される蛍光面(CRTなど)、液晶(LCD)やランタンをドーブしたチタンジルコニウム酸鉛(PLZT)などを利用したマイクロシャッターアレイに線状もしくは面状の光源を組み合わせた露光手段も使用することができる。必要に応じて色フィルターで露光に用いる分光分布を調整できる。特に、ガスレーザー(He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー)や半導体レーザー等の各種のレーザーのような高密度ビーム光を光*

内部型現像液

メトール	2.0g
亜硫酸ナトリウム(無水物)	90.0g
ハイドロキノン	8.0g
炭酸ナトリウム(一水塩)	52.8g
KBr	5.0g
KI	0.5g
水を加えて	1000ml

表面型現像液

メトール	2.5g
L-アスコルビン酸	10.0g
NaBO ₂ ・4H ₂ O	35.0g
KBr	1.0g
水を加えて	1000ml

【0068】内部潜像型ハロゲン化銀乳剤の具体例としては例えば、米国特許第2592250号明細書に記載

*源とし、これを感光材料に対して相対的に移動させることによって画像露光する。所謂走査露光方式による露光手段が、本発明の感光材料を露光するために好ましい。走査露光装置として、例えば、富士写真フイルム(株)製カラーコピー機AP-5000を用いることができる。

【0066】また大日本スクリーン製DP460のようなスキャナー方式も好ましい。走査露光方式(スキャナー方式)による露光の場合には、ハロゲン化銀が露光される時間は、ある微小面積を露光するのに要する時間となる。この微小面積としては、それぞれデジタルデータから光量を制御する最小単位を一般に使用し、画素と称している。従って、画素の大きさに画素当りの露光時間は変わってくる。この画素の大きさは、画素密度に依存し、現実的な範囲としては、50~2000dpiである。本発明のカラー写真感光材料においては、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを1画素とし、この1画素への露光時間が10⁻³秒以下(好ましくは、10⁻⁶~10⁻⁴秒)という条件で走査露光する。

【0067】予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の表面がかぶらされてなく、しかも潜像を主として粒子内部に形成するハロゲン化銀を含有する乳剤であるが、更に具体的には、ハロゲン化銀乳剤を透明支持体上に一定量(0.5~3g/m²)塗布し、これに0.01ないし10秒の固定された時間で露光を与え下記現像液(内部型現像液)中で、20℃、5分間現像したとき通常の写真濃度測定方法によって測られる最大濃度が、上記と同量塗布して同様に露光したハロゲン化銀乳剤を下記現像液(表面型現像液)中で、18℃、6分間現像した場合に得られる最大濃度の、少なくとも5倍大きい濃度を有するものが好ましく、より好ましくは少なくとも10倍大きい濃度を有するものである。

されているコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤;あるいは米国特許3761276号、同3850637号、同

3923513号、同4035185号、同4395478号、同4504570号の各明細書、特開昭52-156614号、同55-127549号、同53-60222号、同56-22681号、同59-208540号、同60-107641号、同61-3137号、および同62-215272号の各公報、ドイツ特許第2332802c2号明細書、リサーチ・ディスクロージャー誌No. 23510 (1983年11月発行) 236頁に開示されている特許；さらに塩化銀シェルを有する米国特許4789627号の明細書；塩臭化銀コアシェル乳剤に関する特開昭63-10160号、同63-47766号の各公報、および特願平1-2467号明細書；金属イオンをドーブした乳剤に関する特開昭63-191145号、および特開平1-52146号の各公報に記載のコア／シェル型ハロゲン化銀乳剤を挙げることができる。本発明に用いる予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子としてはコア／シェル型のものであることが好ましい。そして、内部潜像型コア／シェルハロゲン化銀乳剤のコアとシェルのハロゲン化銀のモル比は、20/1以下で、かつ、1/100以上が特に好ましい。

第1層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀 0.10
混色防止剤 (Cpd-7) 0.05
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5各等量) 0.12
ゼラチン 0.40

[0072]

第2層 (中間層)

ゼラチン 0.40
染料 (Cpd-32) 0.005

[0073]

第3層 (赤感層)

赤色増感色素 (ExS-1、2、3各等量 計 5.4×10^{-4}) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ 0.40μ 、粒子サイズ分布 10%、八面体) 0.25
ゼラチン 0.40
シアンカプラー (ExC-1、2、3を 1:1:0.2) 0.30
退色防止剤 (Cpd-1、2、3、4、30各等量) 0.18
ステイン防止剤 (Cpd-5、15各等量) 0.003
カプラー分散媒 (Cpd-6) 0.30
カプラー溶媒 (Solv-1、3、5各等量) 0.12

[0074]

第4層 (中間層)

ゼラチン 0.70
混色防止剤 (Cpd-7) 0.08
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5各等量) 0.16
ポリマーラテックス (Cpd-8) 0.10

[0075]

第5層 (緑感層)

緑色増感色素 (ExS-4 2.6×10^{-4}) で分光増感された臭化銀 (平

[0069]

【実施例】

実施例1

試料101の作製

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体 (厚さ 100 ミクロン) の表側に、次の第1層から第11層を、裏側に第12層から第13層を重層塗布したカラー写真感光材料を作成した。第1層塗布側のポリエチレンには酸化チタン (4 g/m^2) を白色顔料として、また微量 (0.003 g/m^2) の群青を青み付け染料として含む (支持体の表面の色度は L^* 、 a^* 、 b^* 系で 88.0、-0.20、-0.75 であった。)

[0070] (感光層組成) 以下に成分と塗布量 (g/m^2 単位) を示す。ただし、増感色素の添加量は銀 1 モル当りのモルで示す。なお、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。各層に用いた乳剤は後記する乳剤 EM-1 の製法に準じ温度を変えて粒子サイズを変えることで作られた。但し第11層の乳剤は表面化学増感しないリップマン乳剤を用いた。

[0071]

39

40

均粒子サイズ0.40 μ 、粒子サイズ分布10%、八面体)

ゼラチン 0.20
マゼンタカプラー (ExM-1、2各等量) 0.70
イエローカプラー (ExY-1) 0.11
退色防止剤 (Cpd-9、26、30、31を各等量) 0.03
ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で) 0.15
カプラー分散媒 (Cpd-6) 0.025
カプラー溶媒 (Solv-4、6各等量) 0.05
 0.15

【0076】第6層 (中間層)

【0077】

第4層と同じ

第7層 (青感層)

青色増感色素 (ExS-5、6各等量 計 3.5×10^{-4}) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.60 μ 、粒子サイズ分布11%、八面体)

ゼラチン 0.32
イエローカプラー (ExY-2、3各等量) 0.80
退色防止剤 (Cpd-14) 0.35
退色防止剤 (Cpd-30) 0.10
ステイン防止剤 (Cpd-5、15を1:5比で) 0.05
カプラー分散媒 (Cpd-6) 0.007
カプラー溶媒 (Solv-2) 0.05
 0.10

【0078】

第8層 (紫外線吸収剤含有層)

ゼラチン 0.60
紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、16各等量) 0.40
混色防止剤 (Cpd-7、17各等量) 0.03
分散媒 (Cpd-6) 0.02
紫外線吸収剤溶媒 (Solv-2、7各等量) 0.08
イラジエーション防止染料 (Cpd-18、19、20、21、27を10:10:13:15:20比で) 0.05

【0079】

第9層 (保護層)

微粒子汚臭化銀 (臭化銀99モル%、平均サイズ0.05 μ) 0.03
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (分子量50,000) 0.01
ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒子サイズ2.4 μ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ5 μ) 等量 0.05
ゼラチン 0.05
ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2各等量) 0.18

【0080】

第10層 (裏層)

ゼラチン 2.50
紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、16各等量) 0.50
染料 (Cpd-18、19、20、21、27各等量) 0.06

【0081】

第11層 (裏面保護層)

ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒子サイズ2.4 μ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ5 μ) 等量 0.05
--	------------

41

ゼラチン

ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2 各等量)

42

..... 2.00

..... 0.14

【0082】乳剤EM-1の作り方

銀1モル当り臭化ロジウム 3×10^{-8} モル、塩化イリジウムアンモニウム塩 3×10^{-6} モルを含有した臭化カリウム水溶液と硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら 65°C で15分を要して同時に添加し、平均粒径が 0.23μ の八面体臭化銀粒子を得た。この際、銀1モル当り 0.3g の3,4-ジメチル-1,3-チアゾリン-2-チオンを添加した。この乳剤に銀1モル当り 6mg のチオ硫酸ナトリウムと 7mg の塩化金酸(4水塩)を順次加え、 75°C で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈澱環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が 0.4μ の八面体単分散コア/シェル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当り 1.5mg のチオ硫酸ナトリウムと 1.5mg の塩化金酸(4水塩)を加え、6

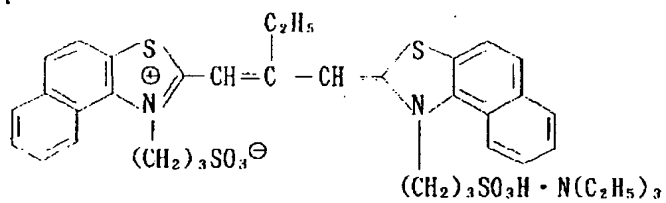
0°C で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0083】各感光層には、造核剤としてExZK-1をハロゲン化銀に対し 10^{-3} 重量%、造核促進剤としてCpd-22、28、29を各々 10^{-2} 重量%用いた。更に各層には乳化分散助剤としてアルカノールXC (Du Pont 社) 及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及び Magefac F-120 (大日本インキ社製) を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として (Cpd-23、24、25各等量) を用いた。この試料の感光層側の膜厚は $9.0\mu\text{m}$ であった。この試料を試料番号101とした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

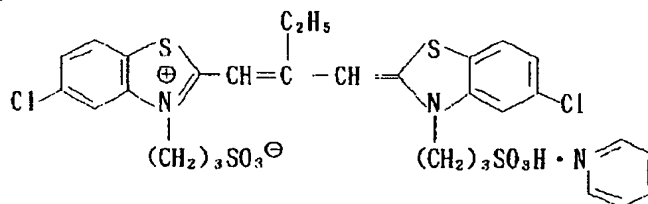
【0084】

【化13】

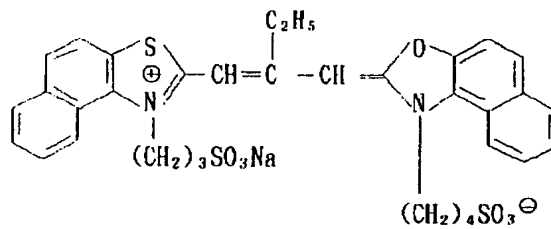
43
E x S - 1



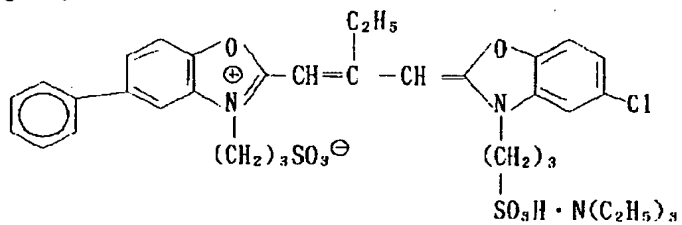
E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4

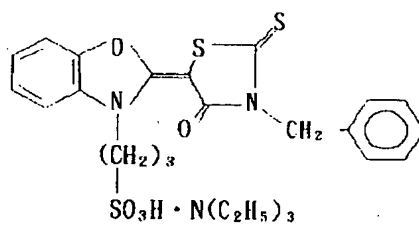


[0085]

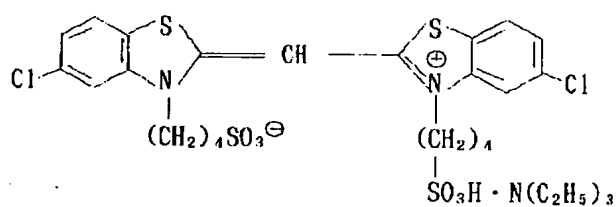
[化14]

45
E x S - 5

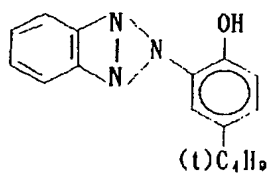
46



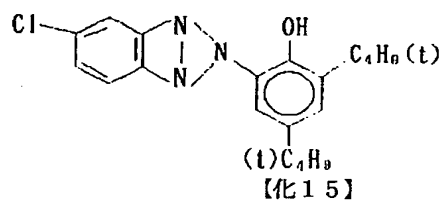
E x S - 6



C p d - 1

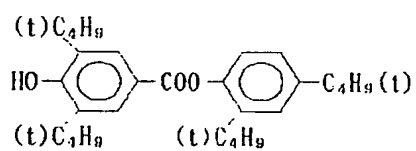


C p d - 2

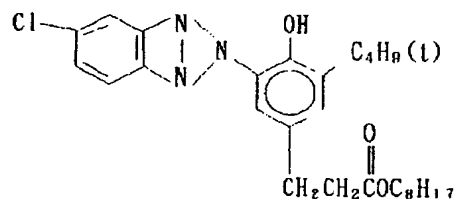


[0086]

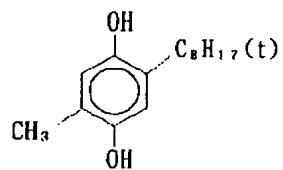
47
C p d - 3



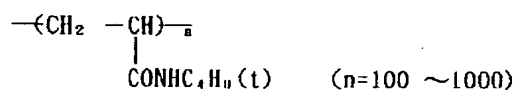
C p d - 4



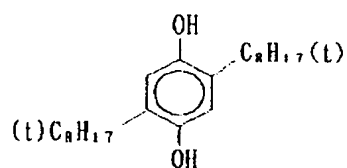
C p d - 5



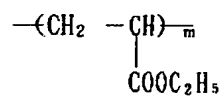
C p d - 6



C p d - 7



C p d - 8

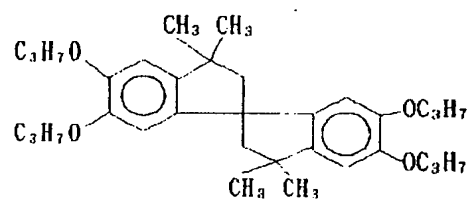


[0087]

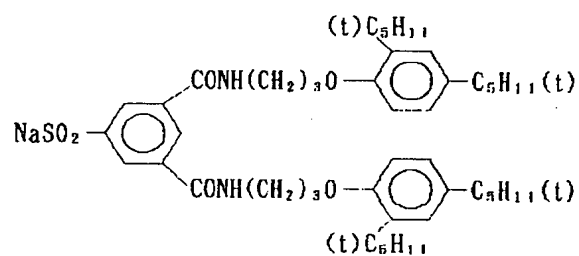
[化16]

49
Cp d - 9

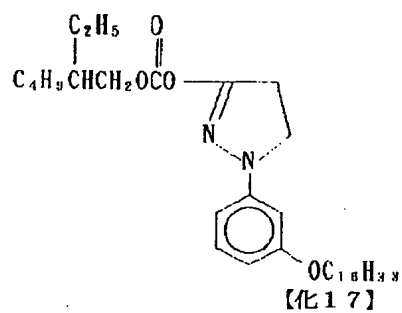
50



Cp d - 10

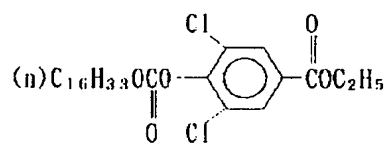


Cp d - 11

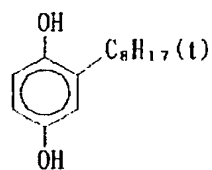


[0088]

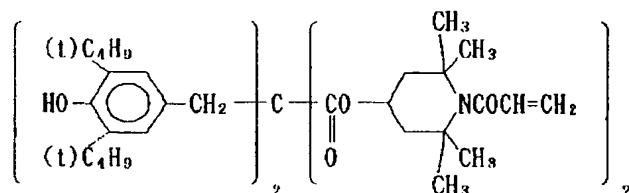
51
Cp d-12



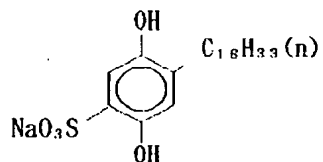
52
Cp d-13



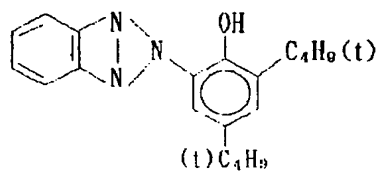
Cp d-14



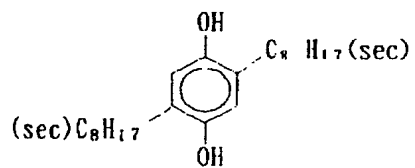
Cp d-15



Cp d-16



Cp d-17



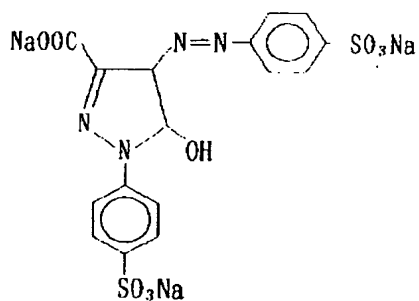
[0089]

[化18]

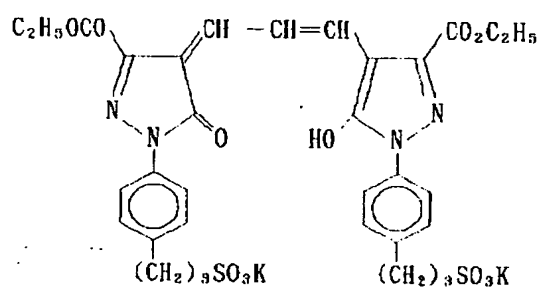
53

C p d - 1 8

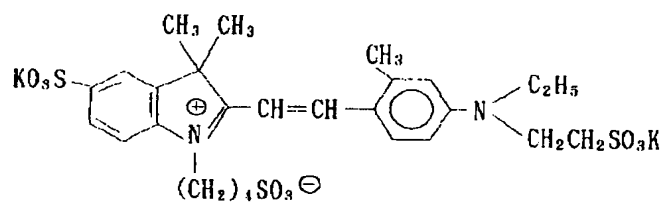
54



C p d - 1 9



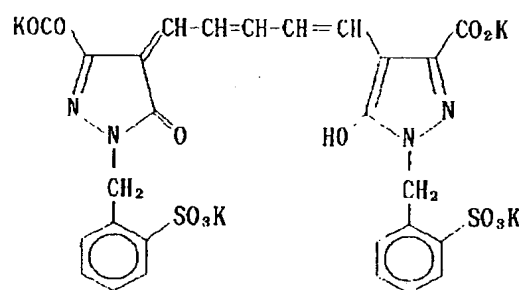
C p d - 2 0



【0090】

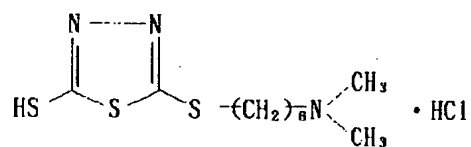
【化19】

55
Cpd-21

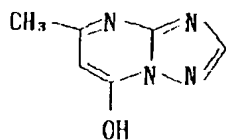


56

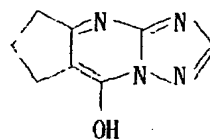
Cpd-22



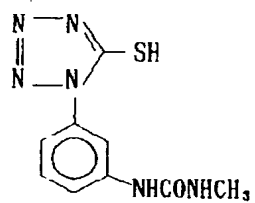
Cpd-23



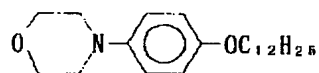
Cpd-24



Cpd-25



Cpd-26

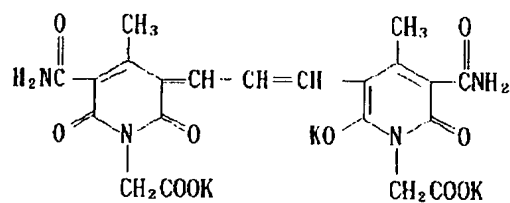


[0091]

[化20]

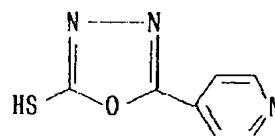
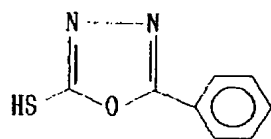
57
Cp d - 27

58

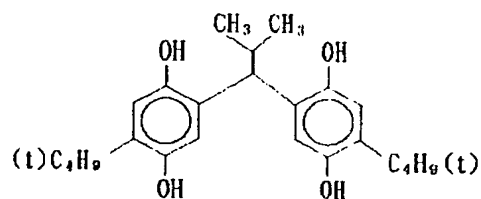


Cp d - 28

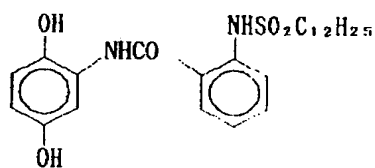
Cp d - 29



Cp d - 30



Cp d - 31

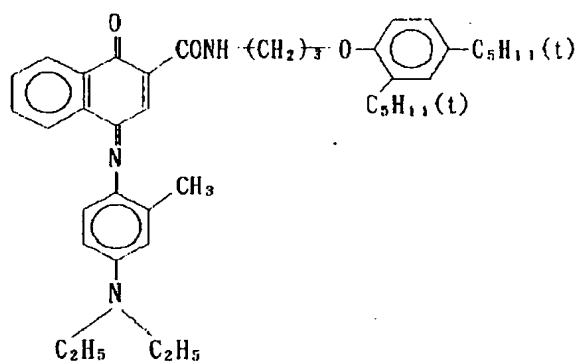


【0092】

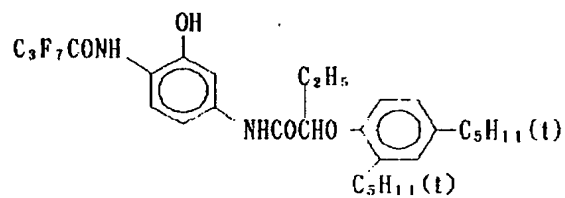
【化21】

59
Cpd-32

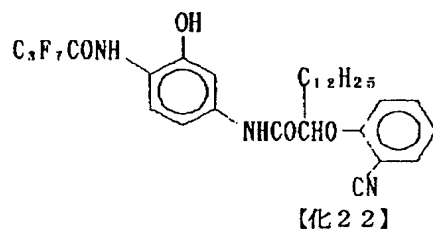
60



Exc-1



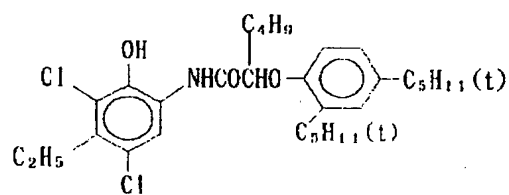
Exc-2



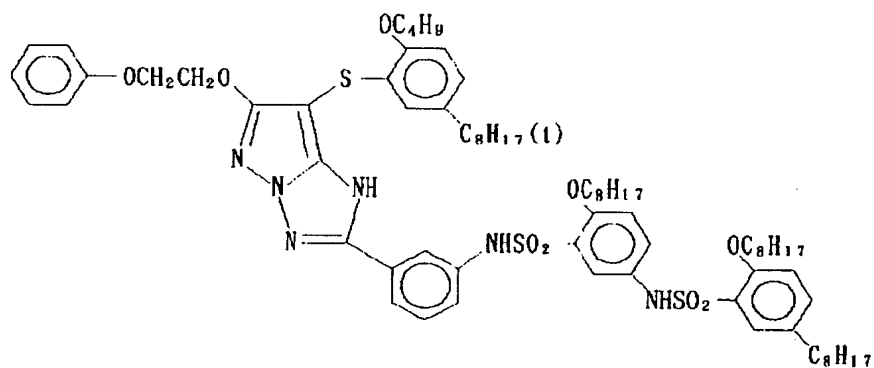
【0093】

61
E x C - 3

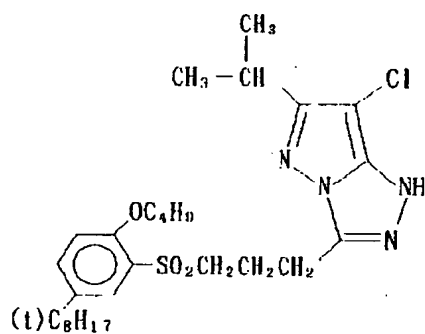
62



E x M - 1



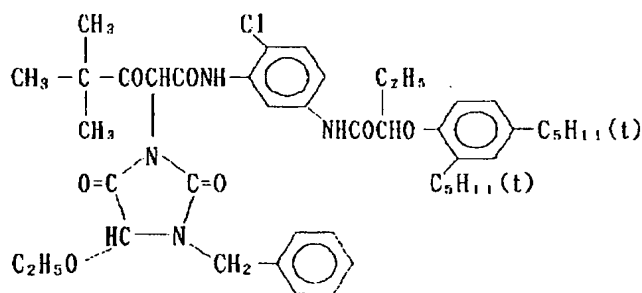
E x M - 2



【0094】

【化23】

64

CC(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(OC)c(NC(=O)C(C)CS(=O)(=O)CC)c1Oc2ccc(C(=O)OC)cc2CC(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(OC)c(C(=O)OCC)c1C2=C(C(=O)N2C)C

【0097】E×ZK-1 7-(3-エトキシチオ
カルボニルアミノベンズアミド)-9-メチル-10-
プロパルギル-1,2,3,4-テトラヒドロアクリジニウム
トリフルオロメタンスルホネート

【0098】試料102～115の作成

試料 101 の第 3、5、7 層に表 1 に示す化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり、 5×10^{-6} モル添加した以外は試料 101 とまったく同様にして試料 102 ~ 115 を作成した。比較化合物 A から D の構造を以下に示す。このようにして作成した試料 101 ~ 115 を、連続ウェッジを通して白色露光し、下記に示す処理工程 1 により現像処理を行い最大画像濃度 (D_{\max}) と最小画像濃度

H-2 4, 6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-
1, 3, 5-トリアジン Na塩

(Dmin) を測定した。これらの結果を表1に示す。表
1より本発明の化合物は以下に示す比較化合物に比べ、
カブリはほとんど同じレベルであるにも拘らず最大画像*

*濃度を高める効果の大きいことがわかる。

【0099】

【表1】

表1

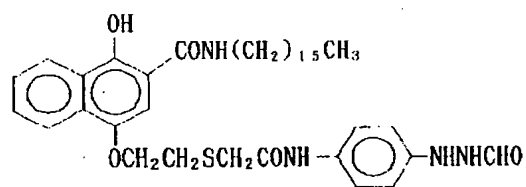
No.	化合物	Dmax			Dmin			備 考
		イエロー	マゼンタ	シアン	イエロー	マゼンタ	シアン	
101		1.82	2.11	1.71	0.12	0.22	0.17	コントロール
102	A	1.88	2.19	1.76	0.18	0.27	0.25	比較例
103	B	1.92	2.25	1.81	0.19	0.28	0.26	"
104	C	1.89	2.18	1.75	0.18	0.25	0.24	"
105	D	1.88	2.19	1.76	0.16	0.26	0.23	"
106	I-5	2.23	2.45	2.00	0.13	0.23	0.18	本発明
107	I-7	2.01	2.31	1.90	0.13	0.24	0.17	"
108	I-9	2.02	2.30	1.92	0.13	0.23	0.18	"
109	I-14	2.20	2.40	2.00	0.14	0.24	0.19	"
110	I-16	2.24	2.45	2.02	0.14	0.24	0.18	"
111	I-17	2.19	2.40	1.99	0.13	0.23	0.18	"
112	I-18	2.15	2.39	1.96	0.14	0.23	0.17	"
113	I-21	2.21	2.39	1.95	0.14	0.24	0.18	"
114	I-23	2.24	2.45	2.01	0.13	0.23	0.17	"
115	I-24	2.19	2.40	1.99	0.13	0.24	0.18	"

【0100】

【化24】

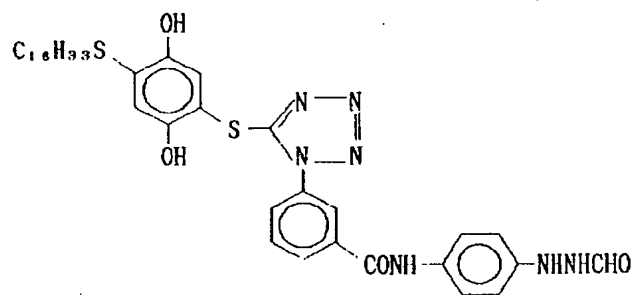
67
化合物 A

68



特開昭57-150845号明細書に記載の例示化合物 1

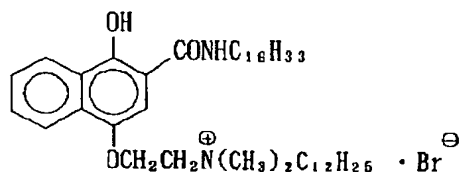
化合物 B



特開昭60-107029号明細書に記載の例示化合物 1

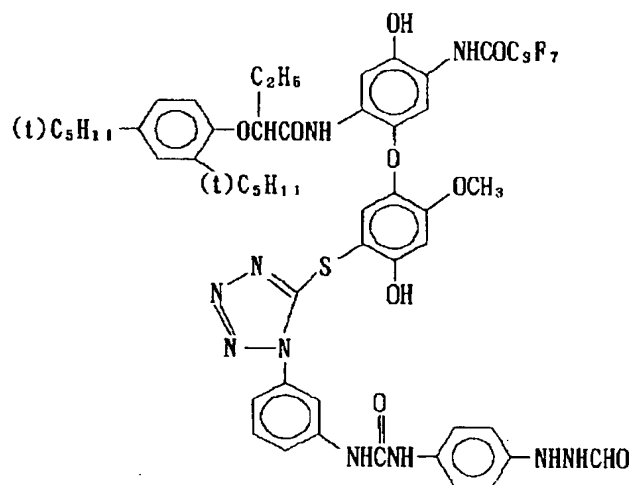
【0101】

【化25】

69
化合物 C

特開平2-244041号明細書に記載の例示化合物 1

化合物 D



特開平2-213838号明細書に記載の例示化合物 1

【0102】 (処理工程 1)

[処理条件]

処理工程	時間	温度
発色現像	135 秒	38 ℃
漂白定着	60 秒	34 ℃

水洗 (1) 40 秒 32 ℃

水洗 (2) 40 秒 32 ℃

乾燥 30 秒 80 ℃

【0103】

発色現像液

D-ソルビット	0.15 g
ナフタレンスルホン酸ナトリウム・ホルマリン縮合物	0.15 g
ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) 五ナトリウム塩	1.8 g
ジエチレントリアミン五酢酸	0.5 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	0.15 g
ジエチレングリコール	12.0 ml
ベンジルアルコール	13.5 ml
臭化カリウム	0.70 g

71

72

ベンゾトリアゾール	0.003 g
亜硫酸ナトリウム	2.8 g
ヒドロキシルアミン・1/2 硫酸塩	4.5 g
トリエタノールアミン	6.5 g
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシ エチル) アミノ] アニリン硫酸・1/2 水塩	4.2 g
炭酸カリウム	30.0 g
蛍光増白剤 (ジアミノスチルベン系)	1.3 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃) (KOHまたは硫酸でpH調整)	10.25

【0104】

漂白定着液

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム・2水塩	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニ ウム・2水塩	55.0 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)	168 ml
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	30.0 g
亜硫酸アンモニウム	35.0 g
5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾール	0.5 g
硫酸アンモニウム	10.0 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃) (アンモニア水または酢酸でpH調整)	6.50

【0105】

水洗水

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g
脱イオン水 (導電率5 μs/cm以下)	1000 ml
pH	6.50

【0106】実施例2

試料201の作製

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体 (厚さ100ミクロン) の表側に、次の第1層から第14層を、裏側に第15層から第16層を重層塗布したカラー写真感光材料を作成した。第1層塗布側のポリエチレンには酸化チタン (4 g/m²) を白色顔料として、また微量 (0.003 g/m²) の群青を青み付け染料として含む

第1層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	0.10
混色防止剤 (Cpd-7)	0.05
ゼラチン	0.70

【0109】

第2層 (中間層)

ゼラチン	0.70
------	------

【0110】

第3層 (低感度赤感層)

赤色増感色素 (ExS-1, 2, 3) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.22 μm、粒子サイズ分布 [変動係数] 7%、八面体)

0.06

赤色増感色素 (ExS-1, 2, 3) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀5モル%、平均粒子サイズ0.42 μm、粒子サイズ分布9%、八面体)

(支持体の表面の色度はL*、a*、b*系で88.

30 0、-0.20、-0.75であった。)

【0107】(感光層組成) 以下に成分と塗布量 (g/m² 単位) を示す。なお、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。各層に用いた乳剤は乳剤EM1の製法に準じて作られた。但し第14層の乳剤は表面化学増感しないリップマン乳剤を用いた。

【0108】

73

74

ゼラチン	0.08
シアンカプラー (Ia-2)	1.02
退色防止剤 (Cpd-1、2、3、4、30等量)	0.23
ステイン防止剤 (Cpd-5)	0.18
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.001
カプラー溶媒 (Solv-1、2、3等量)	0.03
	0.18

【0111】

第4層 (高感度赤感層)

赤色増感色素 (ExS-1、2、3) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.58 μ 、粒子サイズ分布14%、八面体)

	0.16
ゼラチン	1.05
シアンカプラー (Ia-2)	0.027
退色防止剤 (Cpd-1、2、3、4、30等量)	0.14
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.02
カプラー溶媒 (Solv-1、2、3等量)	0.18

【0112】

第5層 (中間層)

ゼラチン	1.00
混色防止剤 (Cpd-7)	0.08
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5等量)	0.16
ポリマーラテックス (Cpd-8)	0.10

【0113】

第6層 (低感度緑感層)

緑色増感色素 (ExS-4) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.25 μ 、粒子サイズ分布8%、八面体)

緑色増感色素 (ExS-4) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀5モル%、平均粒子サイズ0.40 μ 、粒子サイズ分布10%、八面体)

	0.06
ゼラチン	0.80
マゼンタカプラー (ExM-1、2、3等量)	0.11
退色防止剤 (Cpd-9、26、30を等量)	0.15
ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)	0.025
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.05
カプラー溶媒 (Solv-4、6等量)	0.15

【0114】

第7層 (高感度緑感層)

緑色増感色素 (ExS-4) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.65 μ 、粒子サイズ分布16%、八面体)

ゼラチン	0.80
マゼンタカプラー (ExM-1、2、3等量)	0.11
退色防止剤 (Cpd-9、26、30を等量)	0.15
ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)	0.025
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.05
カプラー溶媒 (Solv-4、6等量)	0.15

【0115】第8層 (中間層)

【0116】

第5層と同じ

75

76

第9層 (イエローフィルター層)

イエローコロイド銀 (粒子サイズ100Å)	0.12
ゼラチン	0.70
混色防止剤 (Cpd-7)	0.03
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5等量)	0.10
ポリマーラテックス (Cpd-8)	0.07

【0117】第10層 (中間層)

【0118】

第5層と同じ

第11層 (低感度青感層)

青色増感色素 (ExS-5、6) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.40μ、粒子サイズ分布8%、八面体)	0.07
青色増感色素 (ExS-5、6) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀8モル%、平均粒子サイズ0.60μ、粒子サイズ分布11%、八面体)	0.14
ゼラチン	0.80
イエローカプラー (ExY-1、2、3等量)	0.35
退色防止剤 (Cpd-14)	0.10
退色防止剤 (Cpd-30)	0.05
ステイン防止剤 (Cpd-5、15を1:5比で)	0.007
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.05
カプラー溶媒 (Solv-2)	0.10

【0119】

第12層 (高感度青感層)

青色増感色素 (ExS-5、6) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ0.85μ、粒子サイズ分布18%、八面体)	0.15
ゼラチン	0.60
イエローカプラー (ExY-1、2、3等量)	0.30
退色防止剤 (Cpd-14)	0.10
退色防止剤 (Cpd-30)	0.05
ステイン防止剤 (Cpd-5、15を1:5比で)	0.007
カプラー分散媒 (Cpd-6)	0.05
カプラー溶媒 (Solv-2)	0.10

【0120】

第13層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.00
紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、16等量)	0.50
混色防止剤 (Cpd-7、17等量)	0.03
分散媒 (Cpd-6)	0.02
紫外線吸収剤溶媒 (Solv-2、7等量)	0.08
イラジエーション防止染料 (Cpd-18、19、20、21、27を10:10:13:15:20比で)	0.05

【0121】

第14層 (保護層)

微粒子塩臭化銀 (塩化銀97モル%、平均サイズ0.1μ)	0.03
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (分子量50,000)	0.01
ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒子サイズ2.4μ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ5μ) 等量	0.05
ゼラチン	1.80
ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2等量)	0.18

【0122】

第15層(裏層)

ゼラチン	2.50
紫外線吸収剤(Cpd-2、4、16等量)	0.50
染料(Cpd-18、19、20、21、27を等量)	0.06

【0123】

第16層(裏層保護層)

ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ2.4 μ)と酸化けい素(平均粒子サイズ5 μ)等量	0.05
ゼラチン	2.00
ゼラチン硬化剤(H-1、H-2等量)	0.14

【0124】乳剤EM-1の作り方

臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら75℃で15分を要して同時に添加し、平均粒径が0.35 μ の八面体臭化銀粒子を得た。この際、銀1モル当り0.3gの3,4-ジメチル-1,3-チアゾリン-2-チオンを添加した。この乳剤に銀1モル当り6mgのチオ硫酸ナトリウムと7mgの塩化金酸(4水塩)を順次加え、75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈澱環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が0.7 μ の八面体単分散コア/シェル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当り1.5mgのチオ硫酸ナトリウムと1.5mgの塩化金酸(4水塩)を加え、6

0℃で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0125】各感光層には、造核剤としてExZK-1をハロゲン化銀に対し10⁻³重量%、造核促進剤としてCpd-22、28、29を各々10⁻²重量%用いた。更に各層には乳化分散助剤としてアルカノールXC(DuPont社)及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及びMagfac F-120(大日本インキ社製)を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として(Cpd-23、24、25)を用いた。この試料を試料番号201とした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

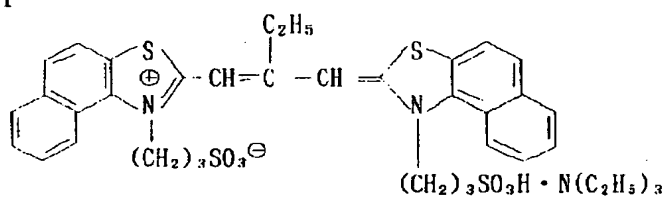
【0126】

【化26】

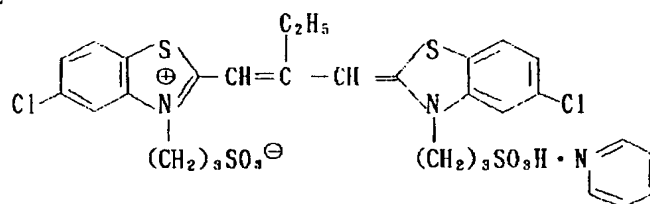
79

80

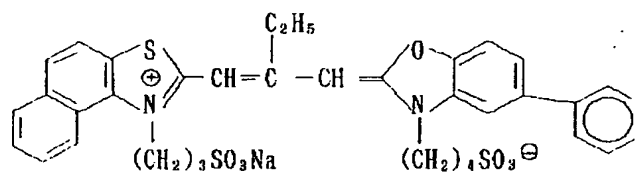
E x S - 1



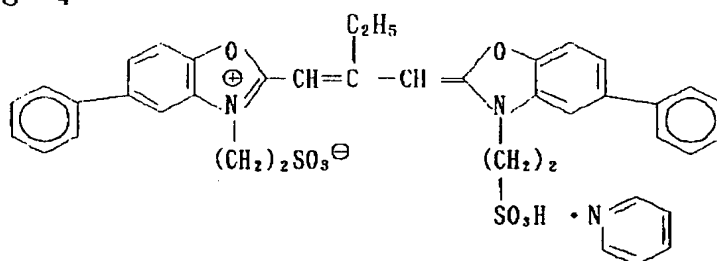
E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4

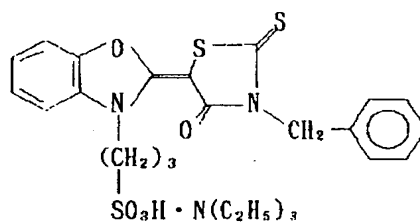


【0127】

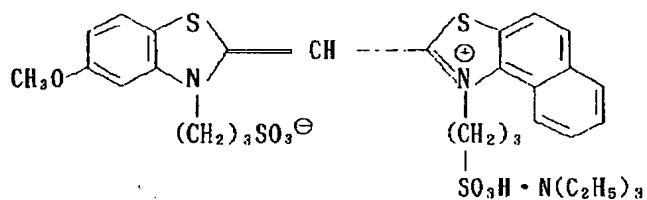
【化27】

81
E x S - 5

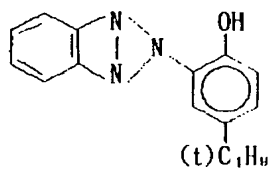
82



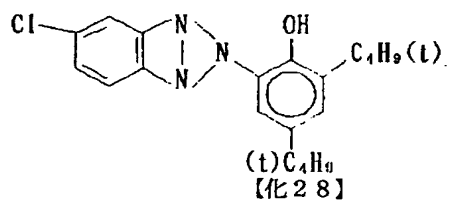
E x S - 6



C p d - 1

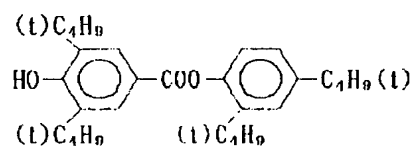


C p d - 2

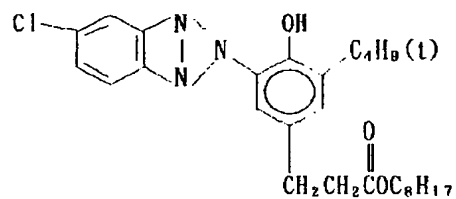


[0128]

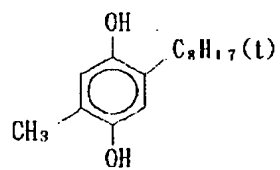
83
C p d - 3



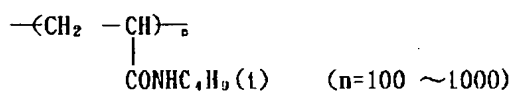
C p d - 4



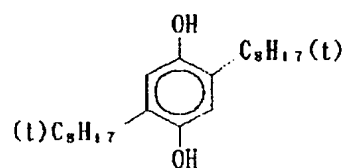
C p d - 5



C p d - 6



C p d - 7

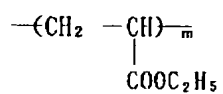


【0129】

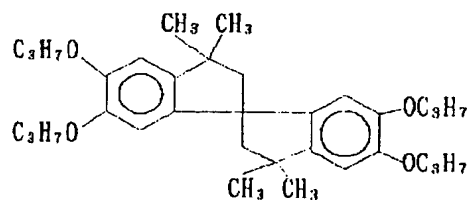
【化29】

85
C p d - 8

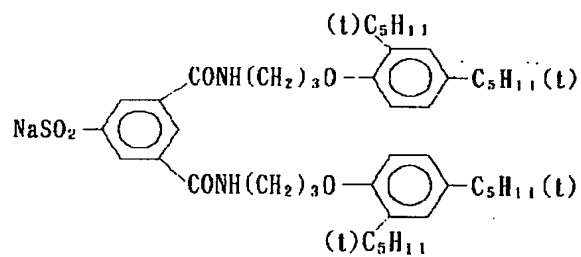
86



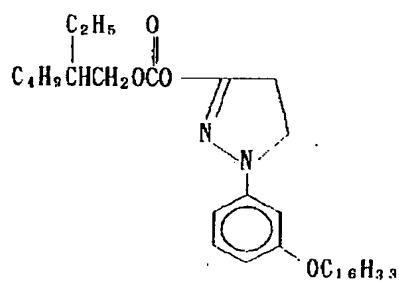
C p d - 9



C p d - 1 0



C p d - 1 1

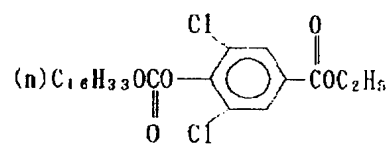


【0130】

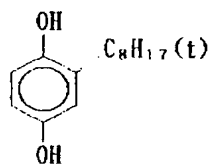
40 【化30】

87
Cpd-12

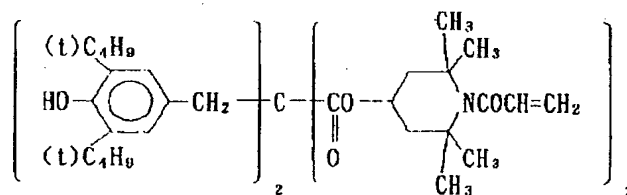
88



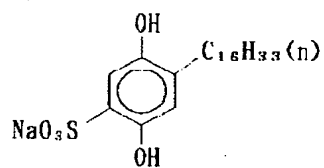
Cpd-13



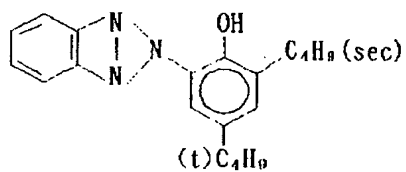
Cpd-14



Cpd-15



Cpd-16

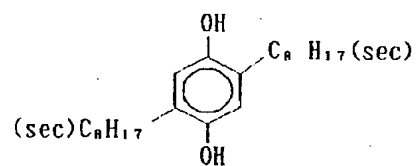


[0131]

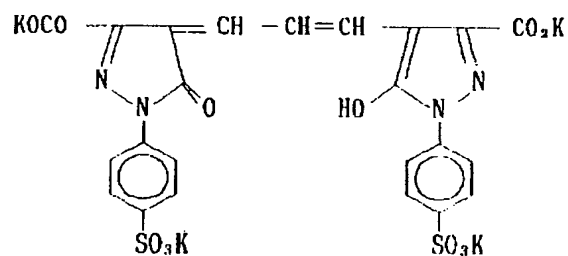
40 [化31]

89
C p d - 1 7

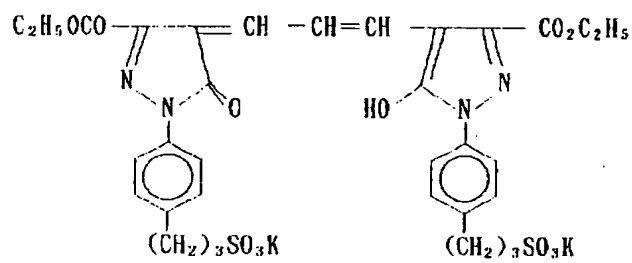
90



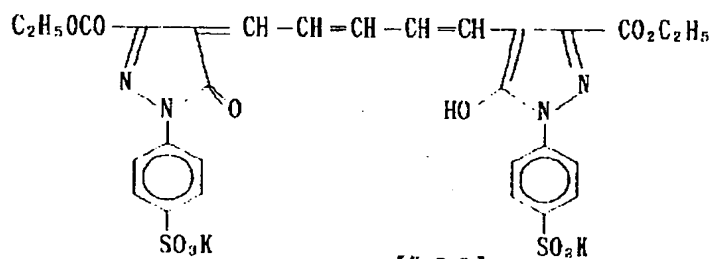
C p d - 1 8



C p d - 1 9



C p d - 2 0

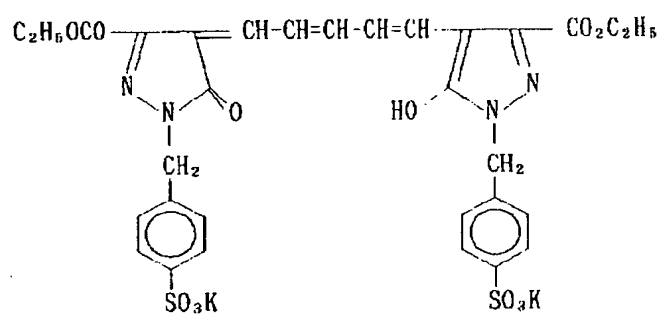


[0132]

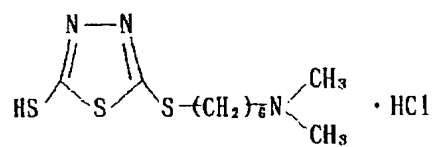
[化32]

91
Cpd-21

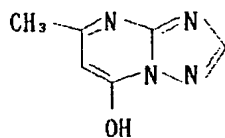
92



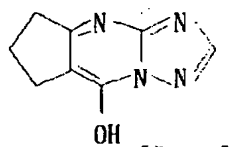
Cpd-22



Cpd-23



Cpd-24



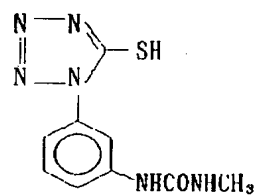
【化33】

【0133】

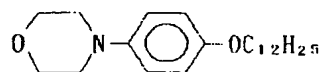
93

Cpd-25

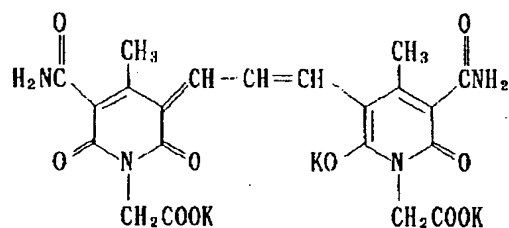
94



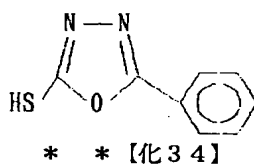
Cpd-26



Cpd-27

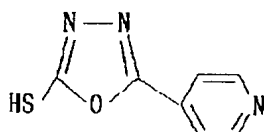


Cpd-28

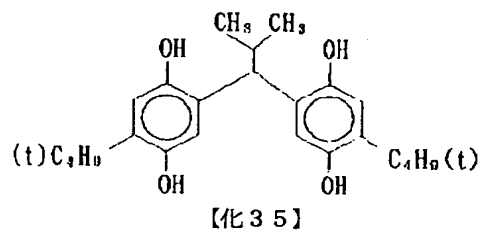


【0134】

Cpd-29



Cpd-30

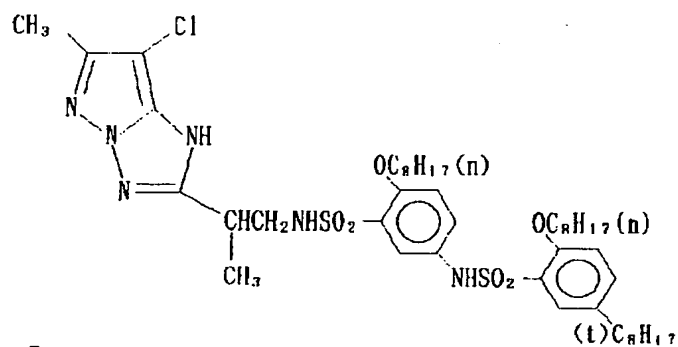


【0135】

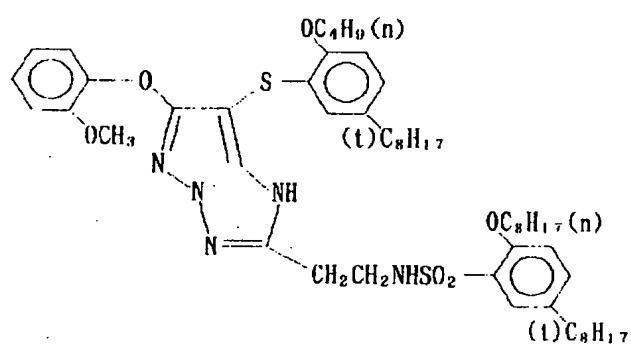
95

96

E x M - 1



E x M - 2

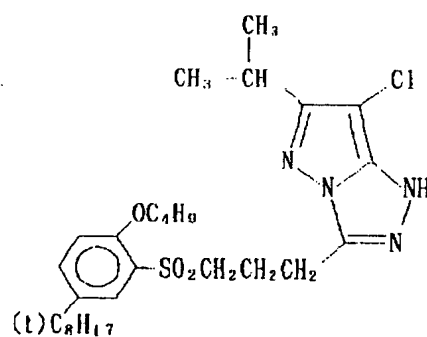


【0136】

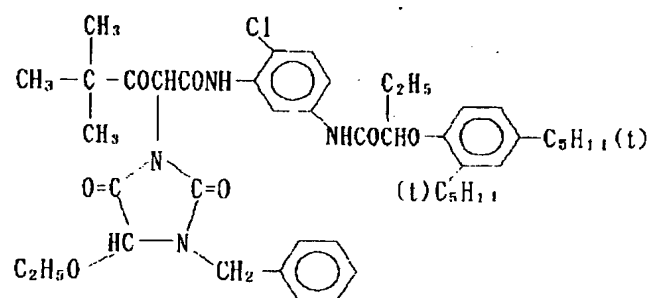
【化36】

97
Ex M-3

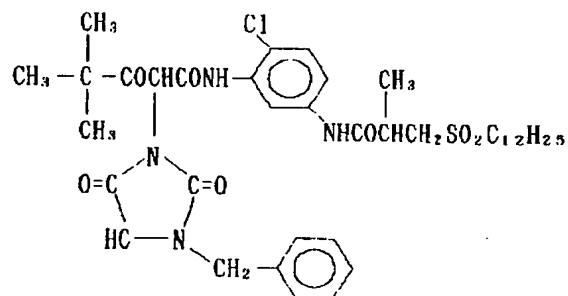
98



Ex Y-1



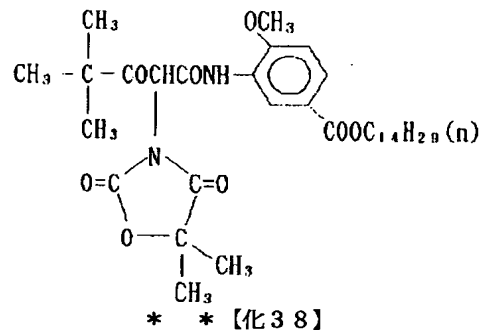
Ex Y-2



[0137]

40 【化37】

E x Y--3



【0138】

S o l v - 7 ジ(2-エチルヘキシル)フタレート

H - 1 1, 2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン

H - 2 4, 6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン Na塩

E x Z K - 1

7-(3-エトキシチオカルボニルアミノベンズアミド)

-9-メチル-10-プロパルギル-1, 2, 3, 4-

テトラヒドロアクリジニウム トリフルオロメタンスル

ホナート

【0139】試料202~215の作成

試料201の第3、4、6、7、11、12層に表2に示す化合物をハロゲン化銀1モル当り、 2.0×10^{-5} モル添加する以外試料201と全く同様にして試料202~215を作成した。このように作成した試料201~215を、連続ウェッジを通して白色露光し、下記処理工程2により現像処理を行ない最高画像濃度(Dmax※

※)と最低画像濃度(Dmin)とを測定した。これらの結果を表2に示す。表2より、本発明の化合物は比較例に比べ、カブリはほとんど同じレベルにも拘らず、最大濃度を高める効果の大きいことがわかる。

【0140】〔処理工程2〕自動現像機を用いて以下に記載の方法で、液の累積補充量はそのタンク容量の3倍になるまで連続処理した。

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
発色現像	135秒	38℃	11リットル	350ミリリットル/㎡
漂白定着	40秒	34℃	3リットル	300ミリリットル/㎡
水洗(1)	40秒	32℃	3リットル	—
水洗(2)	40秒	32℃	3リットル	350ミリリットル/㎡
乾燥	30秒	80℃		

水洗水の補充方式は、水洗浴(2)に補充し、水洗浴(2)のオーバーフロー液を水洗浴(1)に導く、いわゆる向流補充方式とした。このとき感光材料による各処理液の持

ち出し量は35ミリリットル/㎡であった。

【0141】各処理液の組成は以下の通りである。

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
D-ソルビット	0.15g	0.20g
ナフタレンスルホン酸ナトリウム・ホルマリン縮合物	0.15g	0.20g
ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩	1.8g	1.8g

101		102
ジエチレントリアミン五酢酸	0.5 g	0.5 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	0.15 g	0.15 g
ジエチレングリコール	12.0ミリリットル	16.0ミリリットル
ベンジルアルコール	13.5ミリリットル	18.0ミリリットル
臭化カリウム	0.70 g	—
ベンゾトリアゾール	0.003 g	0.004 g
亜硫酸ナトリウム	2.4 g	3.2 g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.0 g	10.6 g
トリエタノールアミン	6.0 g	8.0 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	6.0 g	8.0 g
炭酸カリウム	30.0 g	25.0 g
蛍光増白剤(ジアミノスチルベン系)	1.3 g	1.7 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃)(KOHまたは硫酸でpH調整)	10.30	10.79

【0142】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム・2水塩	4.0 g	タンク液に同じ
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩	55.0 g	
チオ硫酸アンモニウム(750 g/リットル)	168ミリリットル	
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	30.0 g	
亜硫酸アンモニウム	35.0 g	
5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾール	0.5 g	
硝酸アンモニウム	10.0 g	
水を加えて	1000ミリリットル	
pH(25℃)(アンモニア水または酢酸でpH調整)	6.5	

【0143】

[水洗水]	[タンク液、補充液とも]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g
脱イオン水(導電率5 μs/cm以下)	1000ミリリットル
pH	6.5

【0144】

【表2】

表 2

No.	化合物	D _{max}			D _{min}			備 考
		イロ-	マゼンタ	シアン	イロ-	マゼンタ	シアン	
201		1.72	1.70	1.81	0.11	0.15	0.12	コントロール
202	A	1.85	1.80	1.92	0.16	0.19	0.16	比較例
203	B	1.88	1.81	1.93	0.17	0.20	0.18	"
204	C	2.01	1.95	2.02	0.18	0.18	0.17	"
205	D	1.90	1.83	1.95	0.16	0.18	0.17	"
206	I-3	2.49	2.51	2.62	0.12	0.16	0.13	本発明
207	I-5	2.51	2.47	2.58	0.13	0.16	0.14	"
208	I-7	2.29	2.26	2.35	0.12	0.16	0.14	"
209	I-9	2.30	2.28	2.33	0.13	0.16	0.13	"
210	I-15	2.26	2.28	2.37	0.13	0.17	0.13	"
211	I-18	2.42	2.50	2.61	0.12	0.16	0.14	"
212	I-20	2.44	2.43	2.51	0.12	0.17	0.14	"
213	I-21	2.54	2.50	2.59	0.12	0.17	0.13	"
214	I-23	2.55	2.51	2.60	0.13	0.16	0.13	"
215	I-24	2.50	2.52	2.61	0.12	0.16	0.13	"

【0145】実施例3

実施例1の試料101~115を実施例1と同条件で露光し、発色現像処理時間を90秒にした以外は処理工程1と同様に処理し、各試料の最大画像濃度を測定した。これらの結果を表3に示す。表3から明らかなように本

発明の化合物を用いた試料は比較化合物を用いた試料に比べて高い最大画像濃度を示しており、本発明の化合物が現像促進効果の大きいことがわかる。

【0146】

【表3】

表 3

No.	化合物	Dmax			備 考
		イエロー	マゼンタ	シアン	
301		1.32	1.55	1.21	コントロール
302	A	1.34	1.57	1.24	比較例
303	B	1.45	1.67	1.37	"
304	C	1.35	1.54	1.23	"
305	D	1.35	1.56	1.22	"
306	I-5	2.00	2.11	1.85	本発明
307	I-7	1.78	1.90	1.68	"
308	I-9	1.75	1.87	1.64	"
309	I-14	2.01	2.06	1.83	"
310	I-16	2.04	2.08	1.87	"
311	I-17	2.02	2.10	1.84	"
312	I-18	2.04	2.03	1.85	"
313	I-21	2.05	2.10	1.90	"
314	I-23	2.03	2.05	1.90	"
315	I-24	2.04	2.02	1.91	"

【0147】実施例4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、
下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー
感光材料である試料101を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記の
ように分類されている；

ExC：シアンカプラー UV：紫外線吸収
剤

ExM：マゼンタカプラー HBS：高沸点有機
溶剤

ExY：イエローカプラー H：ゼラチン硬
化剤

ExS：増感色素

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を
示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示
す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀
1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0148】(試料101)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.18

ゼラチン 1.60

ExM-1 0.11 50

ExF-1

30 HBS-1

【0149】第2層(中間層)

ExC-2

UV-1

UV-2

UV-3

HBS-1

HBS-2

ポリエチルアクリレートラテックス

ゼラチン

40 【0150】第3層(低感度赤感乳剤層)

乳剤A

ExS-1

ExS-2

ExS-3

ExC-1

ExC-3

ExC-4

ExC-5

ExC-7

ExC-8

3.4×10^{-3}

0.16

0.055

0.011

0.030

0.053

0.05

0.020

8.1×10^{-2}

0.75

銀 0.46

5.0×10^{-4}

1.8×10^{-5}

5.0×10^{-4}

0.11

0.045

0.07

0.0050

0.001

0.010

107

108

Cpd-2	0.005
HBS-1	0.090
ゼラチン	0.87
【0151】第4層(中感度赤感乳剤層)	
乳剤D	銀 0.70
ExS-1	3.0×10^{-4}
ExS-2	1.2×10^{-5}
ExS-3	4.0×10^{-4}
ExC-1	0.13
ExC-2	0.055
ExC-4	0.085
ExC-5	0.007
ExC-8	0.009
Cpd-2	0.036
HBS-1	0.11
ゼラチン	0.70

【0152】第5層(高感度赤感乳剤層)

乳剤E	銀 1.62
ExS-1	2.0×10^{-4}
ExS-2	1.0×10^{-5}
ExS-3	3.0×10^{-4}
ExC-1	0.125
ExC-3	0.040
ExC-6	0.010
ExC-8	0.014
Cpd-2	0.050
HBS-1	0.22
HBS-2	0.10
ゼラチン	1.60

【0153】第6層(中間層)

Cpd-1	0.07
HBS-1	0.04
ポリエチルアクリレートラテックス	0.19
ゼラチン	1.30

【0154】第7層(低感度緑感乳剤層)

乳剤A	銀 0.24
乳剤B	銀 0.10
乳剤C	銀 0.14
ExS-4	4.0×10^{-5}
ExS-5	1.8×10^{-4}
ExS-6	6.5×10^{-4}
ExM-1	0.005
ExM-2	0.30
ExM-3	0.09
ExY-1	0.015
HBS-1	0.26
HBS-3	0.006
ゼラチン	0.80

【0155】第8層(中感度緑感乳剤層)

乳剤D	銀 0.94
-----	--------

ExS-4	2.0×10^{-5}
ExS-5	1.4×10^{-4}
ExS-6	5.4×10^{-4}
ExM-2	0.16
ExM-3	0.045
ExY-1	0.008
ExY-5	0.030
HBS-1	0.14
HBS-3	8.0×10^{-3}
ゼラチン	0.90

【0156】第9層(高感度緑感乳剤層)

乳剤E	銀 1.29
ExS-4	3.7×10^{-5}
ExS-5	8.1×10^{-5}
ExS-6	3.2×10^{-4}
ExC-1	0.011
ExM-1	0.016
ExM-4	0.046
ExM-5	0.023
Cpd-3	0.050
HBS-1	0.20
HBS-2	0.08
ポリエチルアクリレートラテックス	0.26
ゼラチン	1.57

【0157】第10層(イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀 0.010
Cpd-1	0.10
HBS-1	0.055
ゼラチン	0.70

【0158】第11層(低感度青感乳剤層)

乳剤A	銀 0.25
乳剤C	銀 0.25
乳剤D	銀 0.10
ExS-7	8.0×10^{-4}
ExY-1	0.010
ExY-2	0.70
ExY-3	0.055
ExY-4	0.006
ExY-6	0.075
ExC-7	0.040
HBS-1	0.25
ゼラチン	1.60

【0159】第12層(高感度青感乳剤層)

乳剤F	銀 1.30
ExS-7	3.0×10^{-4}
ExY-2	0.15
ExY-3	0.06
HBS-1	0.070
ゼラチン	1.13

【0160】第13層(第1保護層)

UV-2	0.08
UV-3	0.11
UV-5	0.26
HBS-1	0.09
ゼラチン	2.40

【0161】第14層（第2保護層）

乳剤G	銀	0.10
H-1		0.37
B-1（直径 1.7 μm ）	5.0×10^{-2}	
B-2（直径 1.7 μm ）	0.10	
B-3	0.10	
S-1	0.20	
ゼラチン	0.75	

【0162】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、パラジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0163】

【表4】

20

30

表4

	平均AgI 含率(%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る 変動係数(%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (コア/中間/シェル) (Ag[含率])	粒子構造/形状
乳剤A	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
B	9.0	0.63	25	6	(12/59/29) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
C	3.0	0.60	25	7	(10/60/30) (0/1/8)	三重構造平板状粒子
D	4.1	0.80	18	6	(14/56/30) (0.2/3.3/7.5)	三重構造平板状粒子
E	3.4	1.10	16	6	(6/84/30) (0.2/2.7/5.5)	三重構造平板状粒子
F	13.6	1.75	26	3	(1/2) (41/0)	二重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

【0164】表4において、

(1) 乳剤A～Fは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤A～Fは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

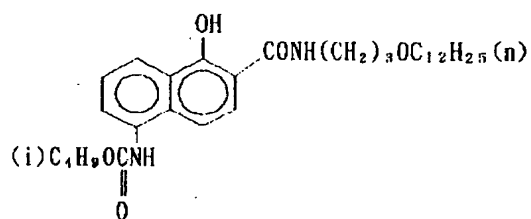
(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

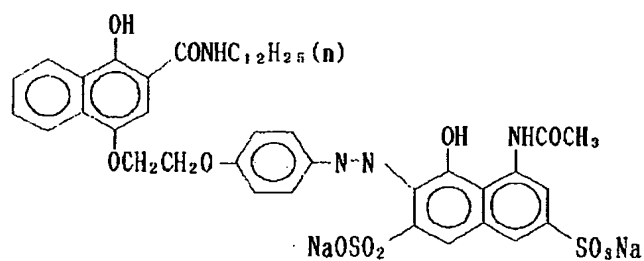
50 【0165】

【化39】

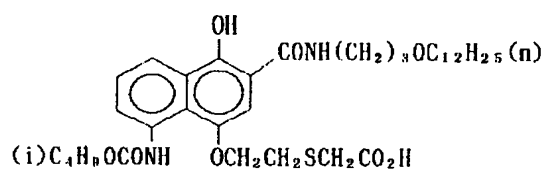
E x C - 1



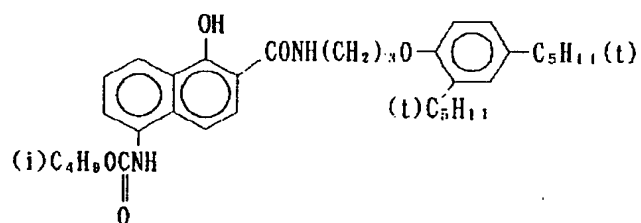
E x C - 2



E x C - 3



E x C - 4

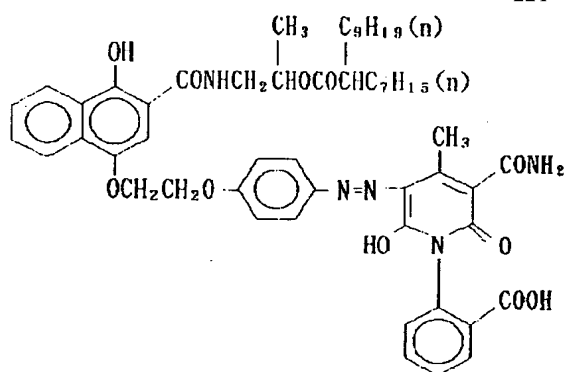


【0166】

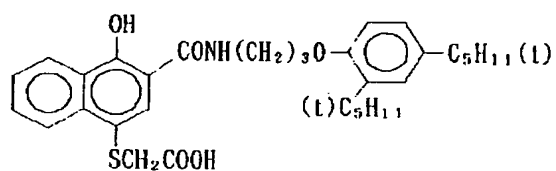
40 【化40】

113
E x C - 5

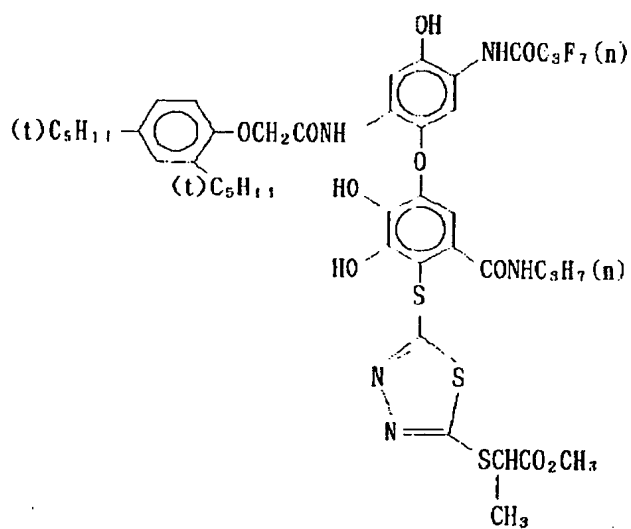
114



E x C - 6



E x C - 7.



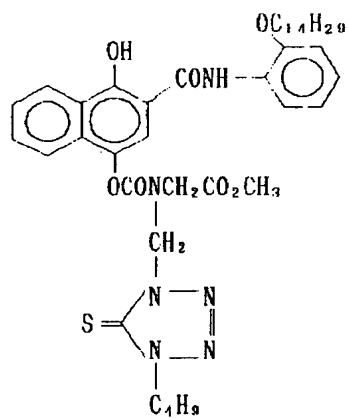
[0167]

40 【化 4 1】

(59)

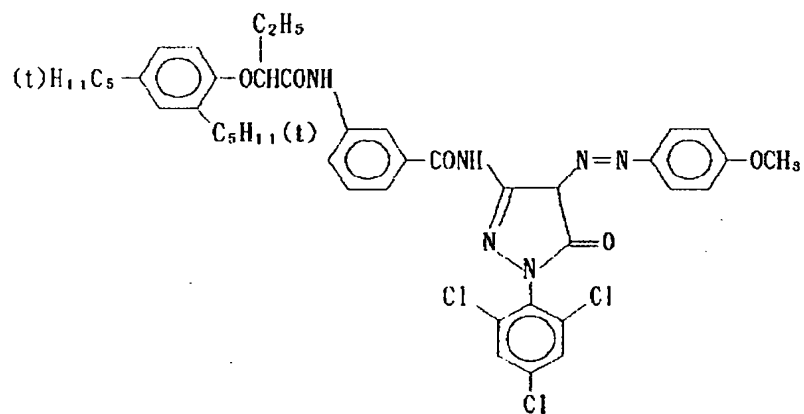
特開平 7-56293

115
E x C - 8



116

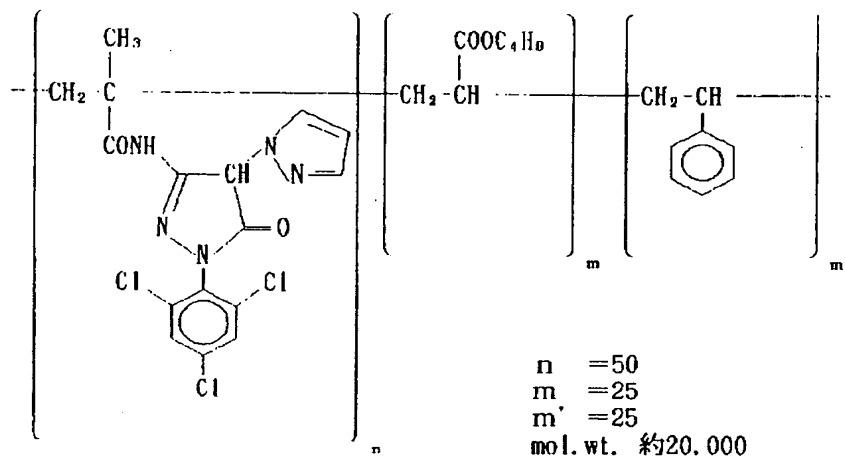
E x M - 1



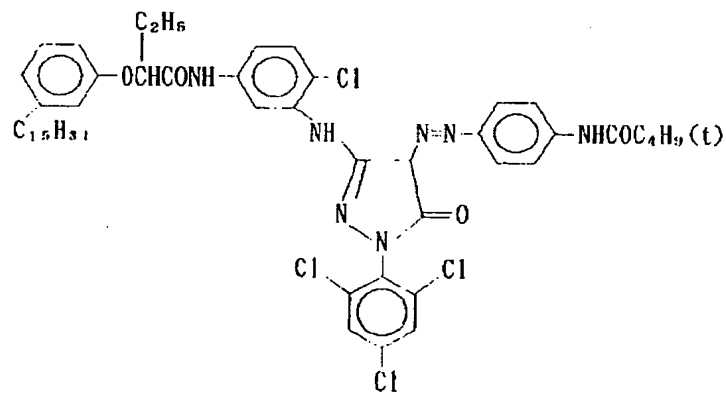
【0168】

【化42】

E x M - 2



E x M - 3

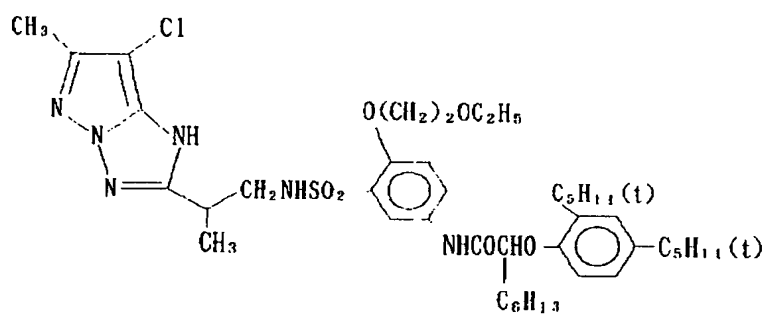


【0169】

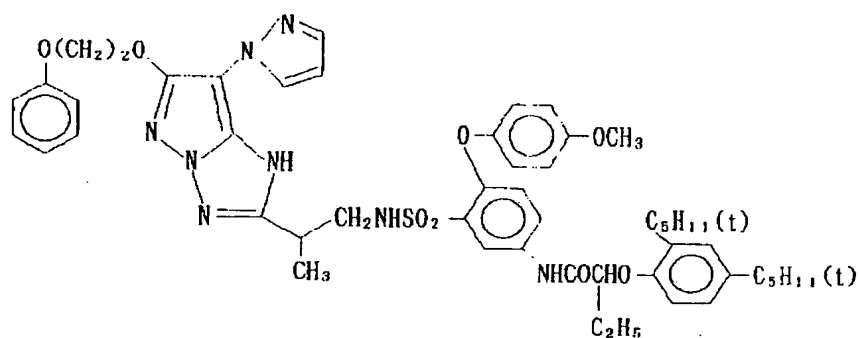
【化43】

119
Ex M-4

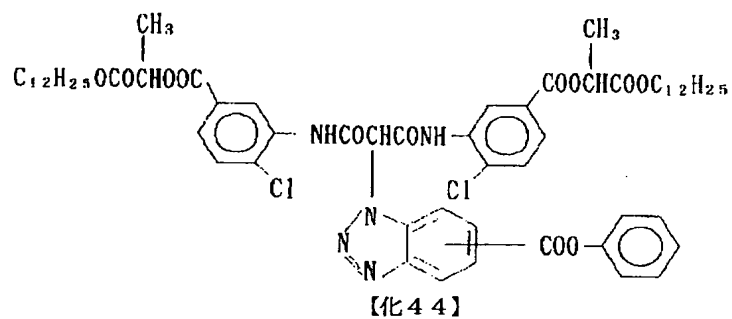
120



Ex M-5



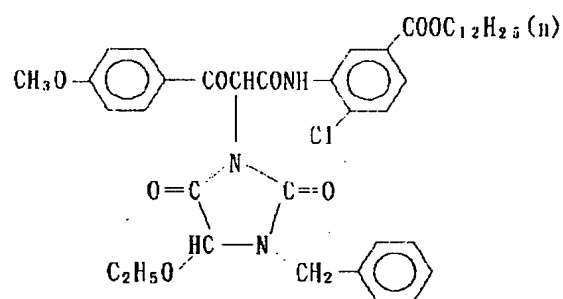
Ex Y-1



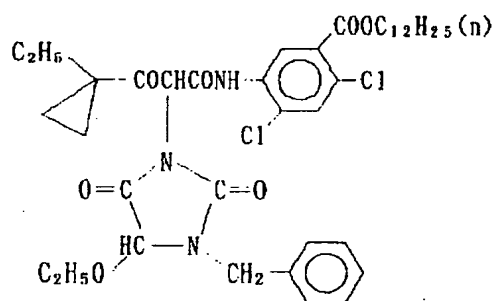
【0170】

121
Ex Y - 2

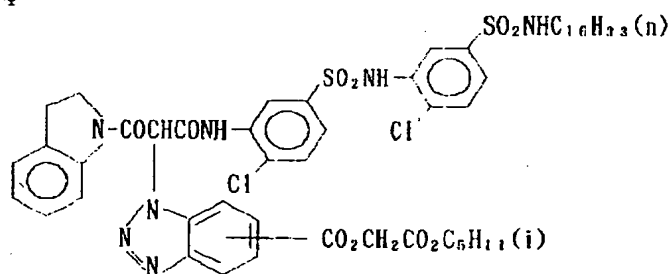
122



Ex Y - 3



Ex Y - 4

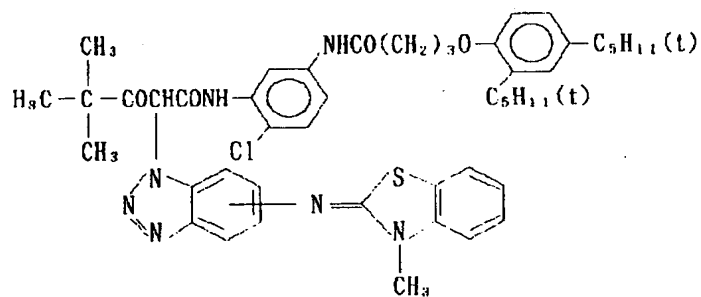


[0171]

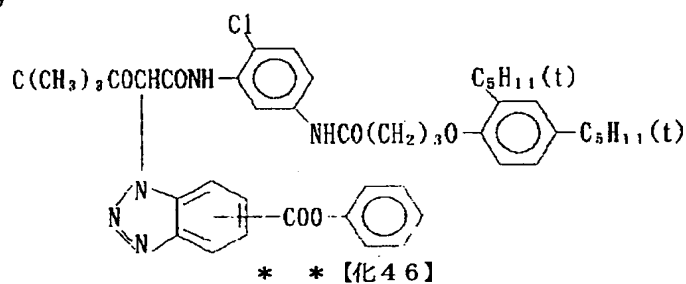
[化45]

123
Ex Y-5

124

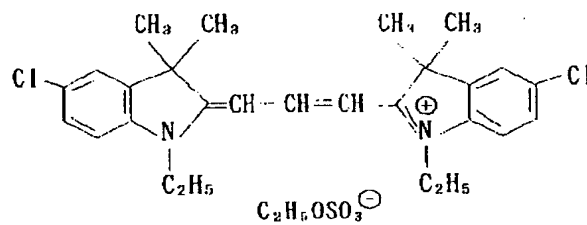


Ex Y-6

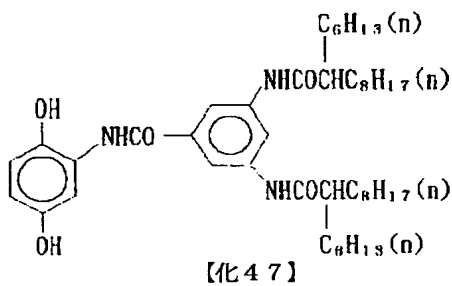


【0172】

Ex F-1



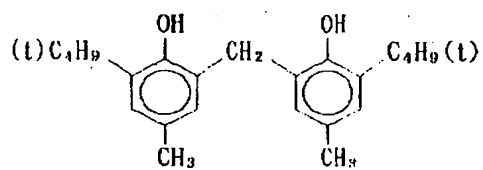
Cpd-1



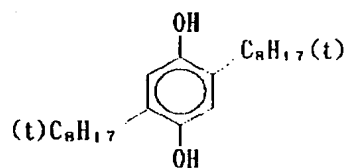
【0173】

125
C p d - 2

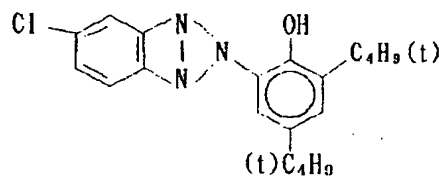
126



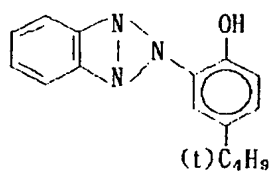
C p d - 3



UV - 1



UV - 2

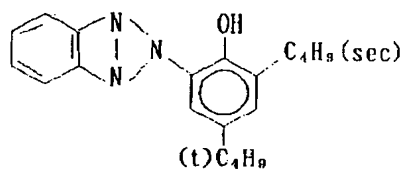


【0 1 7 4】

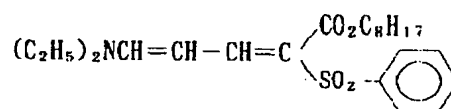
【化 4 8】

127
UV-3

128



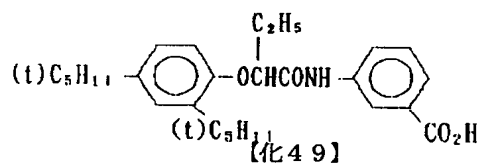
UV-4



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

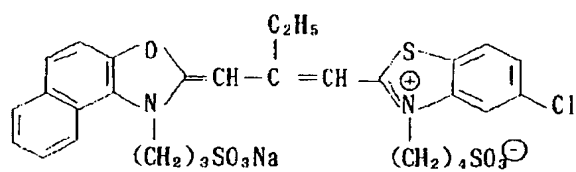


[0175]

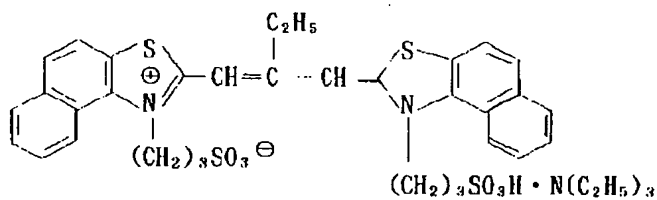
129

130

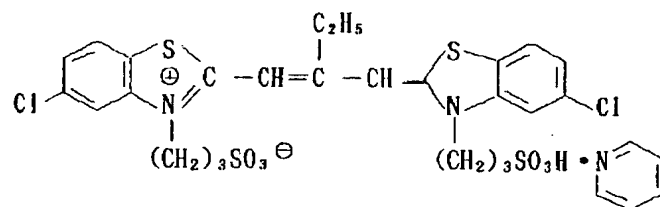
E x S - 1



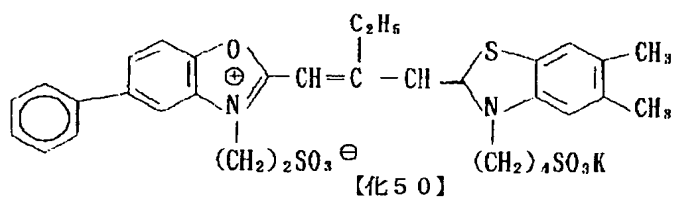
E x S - 2



E x S - 3



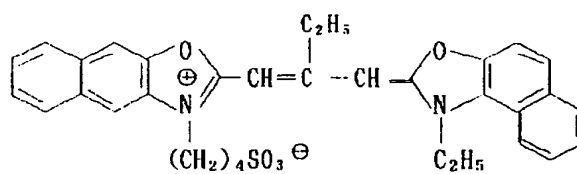
E x S - 4



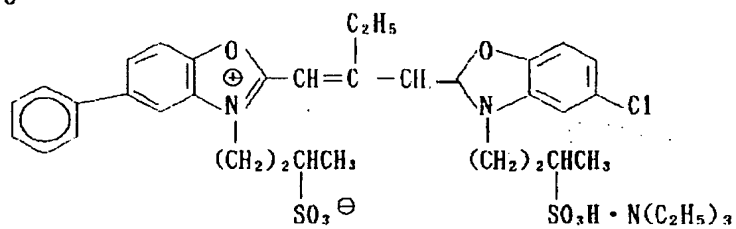
[0176]

131
E x S - 5

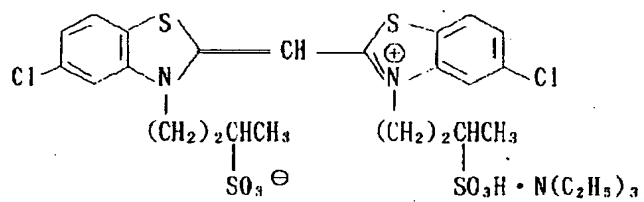
132



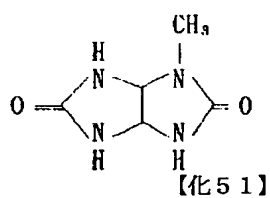
E x S - 6



E x S - 7



S - 1

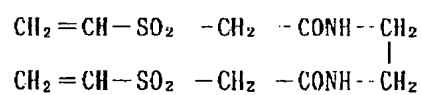


[0177]

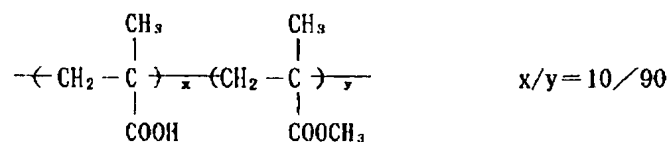
133

134

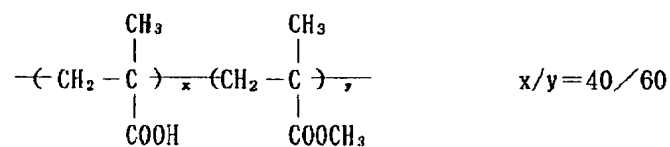
H - 1



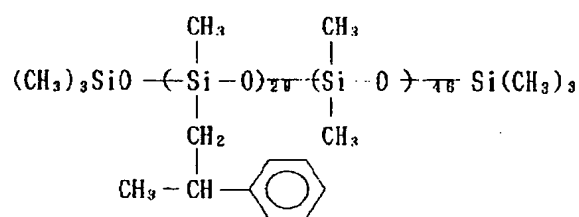
B - 1



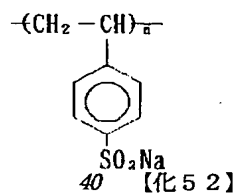
B - 2



B - 3

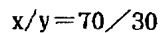


B - 4

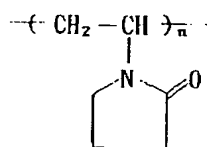
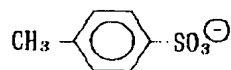


【0178】


136



(mol. wt. 約10,000)


$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$$

$$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{Na}$$

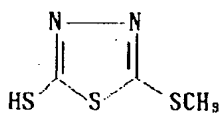
$$n = 2 \sim 4$$

NaO_3S — 
 $\text{C}_4\text{H}_6(n)$
 $\text{C}_4\text{H}_6(n)$
 【化53】

【0 1 7 9】

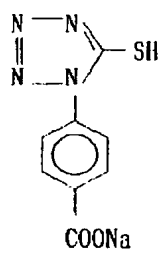
137

F-1

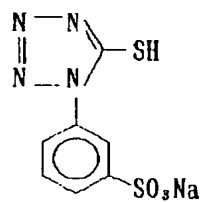


138

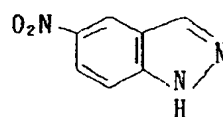
F-2



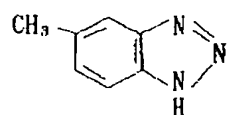
F-3



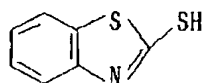
F-4



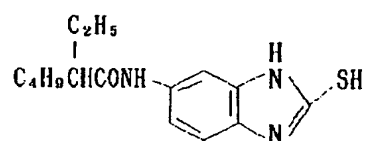
F-5



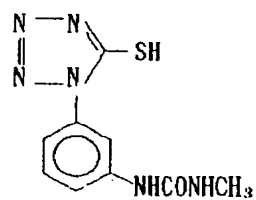
F-6



F-7



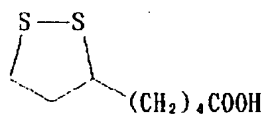
F-8



【0180】

40 【化54】

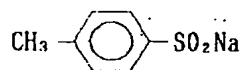
139
F-9



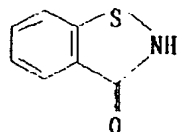
F-11



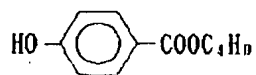
F-13



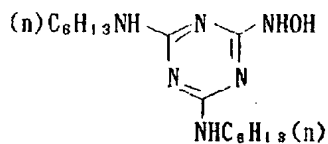
F-15



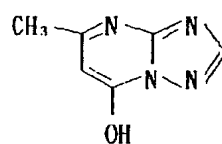
F-17



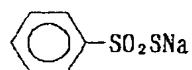
140
F-10



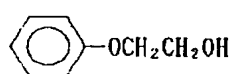
F-12



F-14



F-16



【0181】前記化合物 I-5、I-14、I-21 および I-23 のうちのいずれについても、試料 401 の第 5、9、12 層にハロゲン化銀 1 モルあたり 1 × 10

40 -5 モル添加したところ、現像促進効果と感度の向上が得られた。